UNTERSUCHUNG DES DYNAMISCHEN VERHALTENS VON ABSORBIERTEN KOHLENWASSERSTOFFEN AN THORIUMOXID

Helge Jeziorowski

1972

Untersuchung des dynamischen Verhaltens von adsorbierten Kohlenwasserstoffen an Thoriumoxid

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt von
Helge Jeziorowski
aus Germering

München 1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Univ. Doz. Dr. H. Knözinger
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 5.7.1972

DISSERTATIONS – und FOTODRUCK FRANK oHG
8000 München 2 · Gabelsbergerstr. 15 · Tel.: 2 80 90 90

Meiner Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1969 bis April 1972 im Physikalisch - Chemischen Institut der Ludwig - Maximilians - Universität in München angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Drs. h. c. G.-M. Schwab

danke ich für die Aufnahme in seinem Institut und für sein Interesse an meinen Arbeiten.

Zu großem Dank bin ich

Herrn Universitätsdozent Dr. H. Knözinger

verpflichtet, der mir zu dieser Arbeit wertvolle Anregungen gab und mich in jeder Hinsicht unterstützte.

Herrn Dozent Dr. L. Bachmann, Institut für Technische Chemie, Technische Universität München, danke ich für die Anfertigung elektronenmikroskopischer Aufnahmen und Herrn Dr. F.J. Bröcker, BASF Ludwigshafen, für Quecksilberporosimetriemessungen.

Ferner danke ich der Dr. Carl Duisberg-Stiftung für die Zurverfügungstellung eines Promotionsstipendiums.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Experimentelle Grundlagen	2
2.1	Meßapparatur	2
2.2	Eichungen und Korrekturen	6
2.3	Meßmethode	7
2.4	Meßfehler	8
2.5	Substanzen	9
3.	Meßergebnisse	12
3.1	Bestimmung der Textur von Thoriumoxid	12
3.1.1	Theoretische Grundlagen	12
3.1.2	Die Adsorptionsisothermen von Stickstoff an Thoriumoxid	22
3.1.3	Bestimmung der Oberfläche der Thoriumoxide	27
3.1.4	Porenstrukturanalyse von Thoriumoxid	31
3.1.5	Bestimmung der Teilchengröße von Thoriumoxid	45
3.2	Dynamisches Verhalten der adsorbierten Phase an Thoriumoxid	47
3.2.1	Die Thermodynamik der Adsorption an Thoriumoxid	47
3.2.1.1	Theoretische Grundlagen	47
3.2.1.2	Adsorptionsisothermen an Thoriumoxid	52
3.2.1.3	Isostere Adsorptionswärme an Thoriumoxid	70
3.2.1.4	Adsorptionsentropie an Thoriumoxid	76
3.2.2	Die Kinetik der Adsorption an Thoriumoxid	89
3.2.2.1	Theoretische Grundlagen	89
3.2.2.2	Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten	93
3.2.2.3	Die Oberflächendiffusion an Thoriumoxid	101
3.2.2.4	Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion	105
4.	Zusammenfassung	114
	Liste der verwendeten Symbole	116
	Literaturverzeichnis	120

1. Einleitung

Thoriumoxid findet vor allem als Katalysator für Dehydratisierungsreaktionen Verwendung (1,2). Für diese Reaktionen zeigt Thoriumoxid eine besondere Selektivität und Stereospezifität. So werden bei der Dehydratisierung von sekundären Alkoholen die 1-Olefine mit einer Ausbeute von 98% gebildet (3-5). Die katalytischen Eigenschaften hängen stark von den Herstellungsbedingungen ab. Die Pyrolyse von Thoriumoxalat liefert das aktivste und selektivste Oxid (1). Aus Thoriumacetat und -carbonat erhält man weniger aktive, aber ebenso selektive Katalysatoren (5). Wenn das Oxid über das Hydroxid hergestellt wird, beobachtet man neben der Dehydratisierung auch Dehydrierung (6). Wadsworth und Mitarbeiter (7,8) untersuchten die Dehydratisierung und Rehydratisierung von Thoriumoxid mit Hilfe der Infrarotspektroskopie, Fuller und Mitarbeiter mit Hilfe von Adsorptionsmethoden an Oxiden kleiner Oberfläche und vorwiegend bei 25 °C. Diese lassen jedoch keine direkten Rückschlüsse auf katalytisch wirksame Oxide zu (9-11).

In der vorliegenden Arbeit wird das dynamische Verhalten der Adsorption von einigen Hexanolen und Hexenen und ferner von Wasser, Benzol und n-Hexan an Thoriumoxid aufgrund der Thermodynamik und Kinetik der Adsorption mit einer gravimetrischen Meßmethode untersucht.

Da dabei die Oberfläche und die Porenstruktur eine wichtige Rolle spielen und auch die katalytische Aktivität und Selektivität davon wesentlich mitbestimmt wird, soll ferner die Textur des Thoriumoxids in Abhängigkeit von der Herstellungsart untersucht werden.

2. Experimentelle Grundlagen

2.1 Meßapparatur

Für die Untersuchung der Adsorption von Gasen und Dämpfen an Festkörperoberflächen eignen sich mehrere Methoden, die in der Literatur ausführlich beschrieben werden (12,13). Zum Studium der Sorptionsvorgänge an ThO_2 wurde ein gravimetrisches Meßprinzip verwendet, das gegenüber dem volumetrischen einige wesentliche Vorteile aufweist:

a) Die Meßgrößen Druck und Sorptivmenge werden unabhängig voneinander bestimmt, was eine Fehlerfortpflanzung weitgehend ausschaltet.
b) Die Sorptivmenge wird unabhängig vom Apparatevolumen bestimmt, wodurch alle Volumenkorrekturen entfallen.
c) Die Adsorption und Desorption kann durch laufende Gewichtsbestimmungen kontrolliert werden.
d) Die Adsorption kann sowohl im dynamischen wie im statischen Meßverfahren untersucht werden.

Die Meßapparatur setzt sich im wesentlichen aus einer Quarzfederwaage vom McBain-Typ, einem Hochvakuumpumpstand, Adsorptivbehältern, Geräten zur Messung des Druckes und Geräten zur Regelung und Messung der verschiedenen Temperaturen zusammen. Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur (14).

Die Sorptionswaage besteht aus einem Wägerohr aus Quarz, in dem an einer Quarzwendel ein mit Adsorbens gefülltes Platinschälchen an einem Platindraht hängt, und der Ablesevorrichtung. Die gegenüber aggressiven Dämpfen unempfindlichen und selbst kaum adsorbierenden Quarzwendeln mit einer Maximalbelastung von 1,5 g, einem Durchmesser von 16 mm, einer Fadenstärke von 0,2 mm und einer Eigenmasse von 162 mg sind von der Firma Berliner Quarzschmelze GmbH, Mainz. Die Masse von Platinschälchen und -draht beträgt 420 mg. Die Federauslenkung, die dem Hookeschen Gesetz gehorcht, wird von einem beleuchteten Häkchen an dem feinen Platindraht angezeigt und mittels eines Fernrohrs mit einem durch eine Meßspindel parallel zur Bildebene verschiebbaren Fadenkreuz abgelesen. Die Meßspindel besitzt pro Umdrehung 100 Skalenteile, wobei

50 Skalenteile einem Millimeter Verrückung der Meßmarke äquivalent sind.

Am Vakuumanschluß kann ein Pumpstand, bestehend aus einer Rotationsölpumpe und einer Quecksilberdiffusionspumpe, angeschlossen und ein Vakuum von 10^{-4} Torr erreicht werden.

Als Adsorptivbehälter dienen beim dynamischen Meßverfahren zwei Frittenverdampfer zum Beladen des Trägergases (15) und beim statischen Meßverfahren ein 5 Ltr.-Vorratskolben.

Die Druckmessung erfolgt im statischen System mittels eines geeichten Aneroidmanometers der Firma Heraeus Hochvakuum GmbH, Hanau, für den Druckbereich unter 20 Torr und eines Quecksilbermanometers für den Bereich über 20 Torr. Im dynamischen System wird der Partialdruck des Adsorptivs im Trägergasstrom über die Temperatur im Verdampfer durch die Dampfdruckkurve des Adsorptivs bestimmt.

Für die Messungen sind vier Temperaturen maßgebend: Erstens die Temperatur des Wägeraums, da die Dehnung der Feder stark von der Temperatur abhängt und keine Kondensation des Adsorptivs an der Feder auftreten darf, zweitens die Temperatur des Probenraums, um die Versuchsbedingungen thermisch festlegen zu können, drittens die Temperatur der Verdampfer, die den Partialdruck des Adsorptivs bestimmt, und schließlich viertens die Temperatur der Zuleitung, die Verdampfer und Wägeraum verbindet.

Der Wägeraum ist zur Wärmeisolierung von einem Asbestkasten mit einem Glasfenster zur Ablesung der Federauslenkung umgeben, in dem sich eine rahmenförmige Heizspirale befindet. Der Probenraum kann wahlweise von einem Ofen auf Temperaturen bis 1000 °C aufgeheizt oder durch flüssigen Stickstoff in einem Dewargefäß auf −196 °C abgekühlt werden.

Die Regelung der Wägeraumtemperatur erfolgt mit einem Temperaturfühler und einem Thermosistor der Firma Haake KG, Karlsruhe, ebenso wie die Probenraumtemperatur bis 400°C; darüber erfolgt die Regelung mittels eines Fallbügelreglers. Die Temperatur der Verdampfer wird durch Umlaufthermostaten (Haake KG) geregelt. Die Temperatur der Zuleitung bleibt ungeregelt, muß aber höher als die Temperatur der Verdampfer sein, um ein Kondensieren des Adsorptivs zu verhindern.

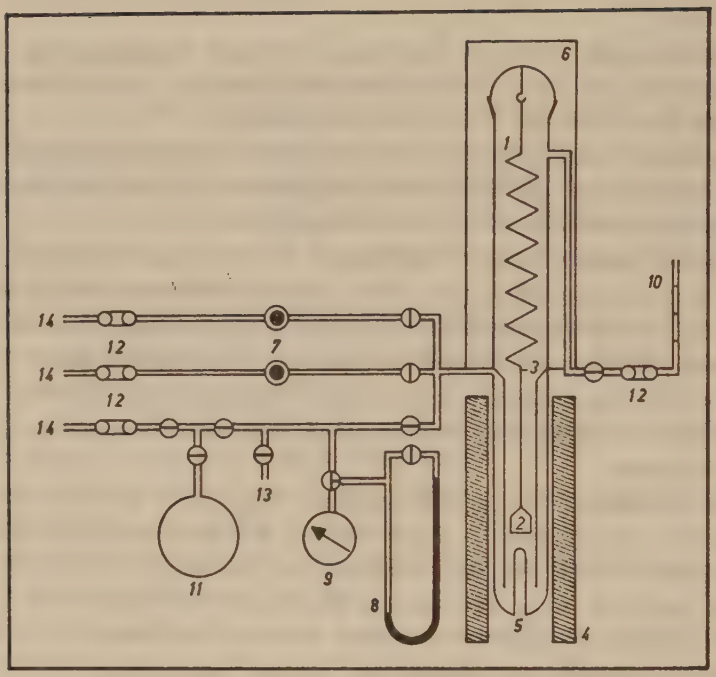


Abb. 1: Verwendete Meßapparatur

Bedeutung der Ziffern:

1 Quarzwendel	8 Hg-Manometer
2 Platinschälchen	9 Aneroidmanometer
3 Ablesemarke	10 Strömungsmesser
4 Ofen bzw. Dewargefäß	11 Vorratsvolumen
5 Thermoelement	12 Kühlfallen
6 Asbestkasten	13 Vakuumanschluß
7 Frittenverdampfer	14 N_2-Einlaß

Alle Temperaturen werden mit geeichten NiCr-Ni-Thermoelementen und einem Millivoltmeter der Firma Knick, Berlin, gemessen. Zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit dient ein Seifenfilmströmungsmesser.

2.2 Eichungen und Korrekturen

Da die Federauslenkung stark von der Temperatur abhängt (16), wurde die Eichung bei einer Temperatur von 80 °C vorgenommen und diese Temperatur während sämtlicher Messungen beibehalten. Die Empfindlichkeit des Wägesystems lag bei 0,125 mm/mg, was 0,16 mg pro Skalenteil der Meßspindel entspricht.

Aufgrund der Asymmetrie der Waage ist bei Messungen im statischen System eine Auftriebskorrektur erforderlich, da die Auslenkung der Feder von der Art und vom Druck des Adsorptivs beeinflußt wird. Der Auftrieb wurde nach dem Archimedischen Prinzip berechnet, wobei die Dichte des Adsorptivdampfes aus der Gasgleichung bestimmt wurde. Die Auftriebsunterschiede in Gasen unterschiedlicher Zusammensetzung, wie sie im dynamischen System vorkommen, konnten vernachlässigt werden, da sie Federauslenkungen von maximal $2 \cdot 10^{-3}$ mm bewirkten, was außerhalb der Nachweisgrenze liegt.

Eine Beeinflussung der Federauslenkung durch die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases wurde unterhalb 200 ml/min nicht beobachtet. Die Messungen im dynamischen System wurden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ml/min durchgeführt.

Ferner wurde eine Abhängigkeit der Federauslenkung von der Probenraumtemperatur beim dynamischen Meßverfahren festgestellt, die auf zusätzliche Auftriebs- und Konvektionseffekte zurückzuführen ist. Der scheinbare Masseverlust betrug 0,2 mg/100 °C bei den gewählten experimentellen Bedingungen.

Bei der Messung der Zeitabhängigkeit der Adsorption im dynamischen System mußte die Laufzeit der Adsorptivfront vom Verdampfer zur Probe berücksichtigt werden. Sie wurde sowohl rechnerisch aufgrund der Geometrie der Apparatur als auch experimentell bestimmt und beträgt 40 sec bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ml/min.

2.3 Meßmethode

Bei Zimmertemperatur wurden 920 mg des Adsorbens mit einer Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0,05 mg in das Platinschälchen eingewogen, in die Sorptionswaage eingeführt und die Auslenkung der Feder bei diesem Gewicht festgehalten. Nach dem Ausheizen bei 400 °C während 14 Stunden unter strömender Stickstoffatmosphäre wurde die Auslenkung erneut gemessen. Dies ergab das Gewicht des abgegebenen Wassers bzw. das Gewicht des entgasten Adsorbens.

Daraufhin wurde die gewünschte Adsorptionstemperatur im Probenraum eingestellt.

Bei der Adsorption im statischen System wurde nach der Vorbehandlung die Sorptionswaage evakuiert und das Gewicht der Probe bei Vakuum abgelesen. Dann wurde aus dem vorher gefüllten Vorratsvolumen, über des Hahnsystem dosiert, schrittweise Adsorptiv in den Wägeraum eingelassen und das jeweilige Adsorptionsgleichgewicht abgewartet.

Bei der Adsorption im dynamischen System wurde nach der Vorbehandlung der Probe vom reinen Stickstoffstrom auf den beladenen Trägergasstrom umgestellt. Durch schrittweise Änderung der Verdampfertemperatur wurden bestimmte Partialdrucke des Adsorptivs im Trägergasstrom eingestellt und wiederum die entsprechenden Adsorptionsgleichgewichte abgewartet.

Zur Messung der Desorption wurde der Druck des Adsorptivs nach der Adsorption entweder durch Abpumpen über ein Dosierventil oder durch Erniedrigung der Verdampfertemperatur vermindert,und dann das Desorptionsgleichgewicht abgewartet.

Durch Druck- und Gewichtskonstanz konnte das Adsorptions- bzw. Desorptionsgleichgewicht erkannt und somit die Abhängigkeit der Adsorption vom Druck bei konstanter Temperatur ermittelt werden.

Die Zeitabhängigkeit der Adsorption wurde im dynamischen System bei konstantem Partialdruck des Adsorptivs und bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit von 100 ml/min isotherm gemessen.

Bei allen Messungen wurde auf strenge Temperaturkonstanz des

Wägeraums und des Probenraums geachtet. Bei allen Ergebnissen wurden die entsprechenden Korrekturen berücksichtigt. Die Adsorptive wurden nach den Messungen in einer Kühlfalle am Ausgang der Apparatur gesammelt und gaschromatographisch geprüft, um zu gewährleisten, daß bei den gewählten Adsorptionstemperaturen keine katalytischen Umsetzungen stattgefunden haben.

2.4 Meßfehler

Die Anzeigegrenze des Wägesystems lag bei 0,16 mg, entsprechend einem Skalenteil der Meßspindel, bei einem Anzeigebereich von 600 Skalenteilen.
Die Meßgenauigkeit der Temperaturen betrug bis 100 °C $\pm$0,5 °C, darüber $\pm$1 °C; die Regelgenauigkeit lag bis 400 °C bei $\pm$0,3 °C, darüber bei $\pm$2 °C.
Der Druck konnte mit dem Anerоidmanometer auf 0,05 Torr, mit dem Quecksilbermanometer auf 0,5 Torr bestimmt werden, der Partialdruck des Adsorptivs im Trägergasstrom mittels der Temperatur im Verdampfer auf $\pm$1 Torr.
Eine Änderung der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs aufgrund von Luftdruckschwankungen konnte vernachlässigt werden, da sie bei den beobachteten Schwankungen nur 0,25 °C betragen würde.
Die Abschätzung des Fehlers einer physikalischen Größe f, die von der Meßgröße x mit dem Meßfehler dx abhängt, wurde nach folgenden Gleichungen durchgeführt. Für den absoluten Fehler F_a gilt $F_a = |d\,f(x)|$ und für den relativen Fehler F_r gilt $F_r = |d \ln f(x)|$.
Darin bedeuten d f(x) das Differential und d ln f(x) das logarithmische Differential von f(x).

2.5 Substanzen

Als Adsorbentien wurden Thoriumoxide verwendet, die aus Thoriumhydroxid, -nitrat, -carbonat und -oxalat durch Pyrolyse hergestellt wurden.

Die Ausgangssubstanzen wurden bei 400 °C sieben Stunden lang in einem Simon-Müller-Ofen in Luft getempert, so daß für alle Thoriumoxide einheitliche Herstellungsbedingungen vorlagen.

Es wurden folgende Benennungen gewählt:

Probe 1: ThO_2(1) hergestellt aus Thoriumhydroxid

Probe 2: ThO_2(2) hergestellt aus $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ der Firma Merck, Darmstadt

Probe 3: ThO_2(3) hergestellt aus Thoriumcarbonat der Firma The British Drug Houses Ltd

Probe 4: ThO_2(4) hergestellt aus Thoriumoxalat der Firma The British Drug Houses Ltd

Probe 5: ThO_2 der Firma Schuchardt, München, (ThO_2(5)).

Das $Th(OH)_4$ wurde aus einer 0,3 molaren wässrigen Lösung von $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ (Merck) durch schnelle Zugabe von 200 ml 25%-igem Ammoniak (Riedel de Haen AG) je Liter Lösung bei 25 °C gefällt. Dieser Niederschlag wurde mit jeweils 15 l destillierten Wassers unter dauerndem Rühren wiederholt gewaschen bis die Suspension pH 7 erreichte und dann abgenutscht und getrocknet.

Das erhaltene ThO_2 liegt in kristalliner Form vor, da der Umwandlungspunkt von der amorphen zur kristallinen Phase des ThO_2 bei 300 °C liegt (19). Die bevorzugte Grenzfläche der Kristallite ist die (111)-Fläche des im Flußspatgitter (C 1 - Typ) vorliegenden Oxids (17). ThO_2 besitzt einen Ionencharakter von 70% (18). Aus der Atmosphäre adsorbiert ThO_2 Wasser, das zuerst dissoziativ an der Oberfläche in Form von OH-Gruppen chemisorbiert wird. An dieser Hydroxylschicht kann dann weiteres Wasser molekular gebunden werden (10,11).

Bei der Vorbehandlung des Thoriumoxids in der Apparatur wird das molekular gebundene Wasser entfernt, während die Oberfläche fast vollständig hydroxyliert bleibt (10,11,17).

Zur Prüfung des erhaltenen Thoriumoxids wurden Röntgendiagramme

nach der Braggschen Drehkristallmethode mit einem Szintillationszählgerät aufgenommen. Die Arbeitsdaten waren:
Cu-Antikathode,
K_α-Linie: Λ = 1,539 Å,
30 kV und 20 mA,
Zählrate: $4 \cdot 10^4$ Impulse/min.
Der aus der Braggschen Beziehung

$$d^2 = \frac{\Lambda^2(h^2 + k^2 + l^2)}{4 \sin^2\vartheta} \qquad (1)$$

(h,k,l Millersche Indizes) ermittelte Netzebenenabstand d beträgt für Probe 1 - 4 5,590 Å, 5,583 Å, 5,590 Å und 5,595 Å im Vergleich zum Literaturwert von 5,585 Å (19).

Als Adsorptive wurden verwendet:
1-Hexen,purum,
cis-2-Hexen, purum,
trans-2-Hexen, purum,
2-Methyl-2-Penten, purum,
2-Methyl-1-Penten, purum,
alle von der Firma Fluka AG, Buchs, Schweiz;
2-Hexanol, purum,
2-Methyl-2-Pentanol, purum,
3-Methyl-2-Pentanol, purum,
ebenfalls von der Firma Fluka AG;
n-Hexan, für Chromatographie, und
Benzol, für Chromatographie,
von der Firma Merck AG, Darmstadt;
H_2O, chemisch rein DAB 7, von der Firma H.Kerndl KG, München.
Alle Adsorptive, außer H_2O, wurden über Molekularsieb (3A) getrocknet, so daß der Restwassergehalt unter 0,2 °/oo lag.
Als Trägergas wurde nachgereinigter Stickstoff aus einer Stahlflasche verwendet, der zur Trocknung durch eine mit Molekularsieb (3A) gefüllte Kühlfalle bei -78 °C geleitet wurde. Der Wasserpartialdruck im Stickstoff liegt dann unter 10^{-6} Torr.
Als Dichtmaterial für die Hähne und Schliffe der Apparatur wurde das Hochvakuumfett R der Firma Leybold verwendet.

Der Dampfdruck p in Abhängigkeit von der Temperatur T von 2-Hexanol, 2-Methyl-2-Pentanol, Benzol, n-Hexan und Wasser wurde nach der Dampfdruckgleichung

$$\lg p = -\frac{A'}{T} + B' + C' \lg T \qquad (2)$$

mit den Konstanten A', B' und C' nach Landolt-Börnstein (20) und der der Hexene nach der Antoinegleichung

$$\lg p = A'' - \frac{B''}{T - 273 + C''} \qquad (3)$$

mit den Konstanten A", B" und C" nach "Physical Properties of Chemical Compounds" (21) bestimmt. Der Partialdruck von 3-Methyl-2-Pentanol wurde experimentell ermittelt. Diese Dampfdruckkurve ist in Abb. 2 gezeigt.

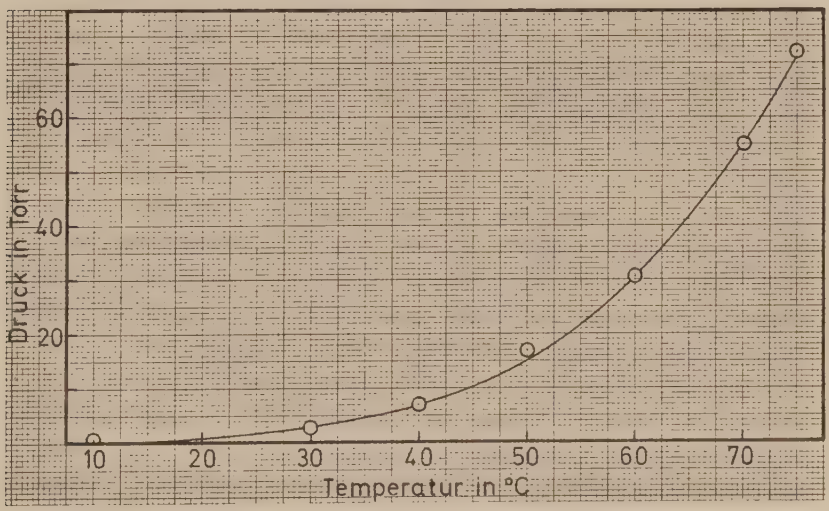


Abb. 2: Dampfdruckkurve von 3-Methyl-2-Pentanol

3. Meßergebnisse

3.1 Bestimmung der Textur von Thoriumoxid

3.1.1 Theoretische Grundlagen

Bei allen chemischen und physikalischen Vorgängen an und in hochdispersen Stoffen spielt die Textur dieser Stoffe eine große Rolle. Mit dem Begriff Textur faßt man die spezifische Oberfläche, die Porengestalt und die Porenverteilung eines Adsorbens zusammen, wobei die beiden letzteren auch als Porenstruktur bezeichnet werden (22).

Bei der Oberfläche eines Festkörpers unterscheidet man eine äußere und eine innere: alle Unebenheiten, deren Breite größer als ihre Tiefe ist, zählen zur äußeren Oberfläche, während alle, deren Breite kleiner als ihre Tiefe ist, zur inneren Oberfläche beitragen. Letzteres ist auch die Definition der Poren. Die äußere Oberfläche kann teilweise durch Aggregation von Primärteilchen unter dem Einfluß von Adhäsions- und Oberflächenkräften unter Anwendung von Druck und Temperatur in innere Oberfläche übergehen.

Viele der als Adsorbentien verwendeten porösen Festkörper besitzen eine innere Oberfläche, die die äußere um Größenordnungen übersteigt und so den dominierenden Beitrag zur Gesamtoberfläche liefert; die innere Oberfläche spielt dann die entscheidende Rolle bei der Adsorption und Katalyse. Ferner ist sie durch ihre Definition eng mit der Porenstruktur verbunden, die wiederum von großer Bedeutung ist, da der Stofftransport zur inneren Oberfläche durch die Poren erfolgt.

Die Bestimmung der Textur kann durch Adsorptionsmethoden erfolgen. Dies geschieht durch Messung von Adsorptionsisothermen, die allgemein in der Form

$$x = f(p/p_o)_{T,\text{Adsorptiv},\text{Adsorbens}}$$

dargestellt werden, wobei x die adsorbierte Menge ist. Nach der BET-Klassifizierung (23) gibt es fünf verschiedene Typen von Adsorptionsisothermen aufgrund von unterschiedlicher Textur der Adsorbentien und unterschiedlichen Adsorbens-Adsorptiv-Wechsel-

wirkungen.

Um die Textur zuverlässig aus Adsorptionsmessungen ermitteln zu können, muß die Adsorption schichtweise erfolgen, d.h. die Adsorptionswärme der ersten Schicht E_1 muß größer als die Kondensationswärme des Adsorptivs L sein, und sie darf nicht lokalisiert sein, d.h. die Adsorptionsschicht muß möglichst flüssigkeitsähnlich sein (24). Diese Bedingung erfüllt für viele Adsorbentien am besten Stickstoff (25), so daß den meisten Texturuntersuchungen Stickstoffisothermen zugrunde liegen.

Die spezifische Oberfläche S_A, d.h. die Oberfläche pro Gramm Adsorbens, kann durch die Monoschichtmenge x_m (g/g) und den Platzbedarf A_m ($Å^2$) der Adsorptivmoleküle folgendermaßen ausgedrückt werden (25):

$$S_A = \frac{x_m}{M} \cdot N \cdot A_m \cdot 10^{-20} \quad (m^2/g). \tag{4}$$

Von großer Bedeutung ist also die Bestimmung von x_m und A_m. A_m kann einmal nach Emmett (26) mittels der Dichte ϱ des Adsorptivs in seiner flüssige Form berechnet werden, was zu der Gleichung

$$A_m = 1{,}091(M/\varrho \cdot N)^{2/3} \cdot 10^{16} \quad (Å^2) \tag{5}$$

führt, zum anderen aus der Konstante b der van der Waals-Zustandsgleichung:

$$\beta = 0{,}96(b/N)^{2/3} \quad (Å^2), \tag{6}$$

wobei $\beta = A_m$ zu setzen ist (27).

Die Monoschichtmenge x_m wird nach der BET-Methode ermittelt (23). Dazu stellt man die gemessene Adsorptionsisotherme in der Form der BET-Gleichung dar:

$$\frac{p}{x(p_o - p)} = \frac{1}{x_m C} + \frac{C-1}{x_m C} \frac{p}{p_o} . \tag{7}$$

$p/x(p_o-p)$ ist somit eine lineare Funktion von p/p_o mit der Steigung $s = (C-1)/x_m C$ und dem Ordinatenabschnitt $t = 1/x_m C$. Aus diesen beiden Beziehungen erhält man die Monoschichtmenge $x_m = 1/(s+t)$

und die C-Konstante C=s/t + 1.
Die BET-Konstante C (C-Konstante) in Gl. 7 ist durch die vereinfachte Beziehung

$$C = e^{(E_1 - L)/RT} \qquad (8)$$

mit der Adsorptionswärme E_1 und der Kondensationswärme L des Adsorptivs verbunden und somit ein Maß für die Stärke der Adsorption (25). Die Bedingung für eine zuverlässige Bestimmung der Textur durch Adsorptionsmethoden kann nun folgendermaßen ausgedrückt werden: $50 \leq C \leq 300$ (27).

Die Poren werden nach Dubinin (28) ihrem Durchmesser entsprechend in drei Gruppen eingeteilt und zwar in Mikroporen mit einem Durchmesser $d_p < 30$ Å, in Mesoporen mit einem Durchmesser zwischen 20 und 200 Å und in die Makroporen mit einem Durchmesser $d_p > 200$ Å. Die Makroporen können mit Adsorptionsmethoden nicht erfaßt werden. Dazu eignet sich die Quecksilberdruckmethode (s.S. 20). Die Größe des Porendurchmessers bewirkt die Begrenzung der Adsorptionsschicht bzw. führt zu Kapillarkondensation, d.h. zu spontanem Auffüllen einer Pore mit Flüssigkeit des Adsorptivs bei einem bestimmten Druck.
Wie die BET-Klassifizierung zeigt, weist schon die Form der Adsorptionsisotherme auf das Vorhandensein von Poren hin wie bei den Typen I, IV und V. Ferner ist das Auftreten einer Hysteresesschleife, die durch den Adsorptions- und Desorptionszweig der Isotherme gebildet wird, ein Zeichen für die Porosität eines Adsorbens und wird der Kapillarkondensation zugeschrieben. Das Problem der Adsorptions-Desorptionshysterese ist keineswegs vollständig geklärt und wird an Hand von verschiedenen Theorien in der Literatur diskutiert (29-31). Da also im Bereich der Hysterese zu einer adsorbierten Menge zwei verschiedene Gleichgewichtsdrucke existieren, ist eine notwendige und entscheidende Frage die, welcher Zweig dem wirklichen Adsorptionsgleichgewicht entspricht. Es scheint logisch zu glauben, daß die Werte des Desorptionszweigs dem Gleichgewicht entsprechen, schon aus dem Grunde, weil diese Werte größer als die des Adsorptionszweigs sind. Viele Autoren akzeptieren den Desorptionszweig als Gleich-

gewichtszweig und basieren darauf ihre Porenstrukturanalyse mit dem Argument, daß bei der Adsorption die Bildung des Meniskus des Kondensats in der Pore gehemmt ist, d.h. daß keine vollständige Benetzung vorliegt, während bei der Desorption keine Meniskusbeeinflussung auftritt, weil beim Druck $p/p_o = 1$ alle Poren mit Flüssigkeit gefüllt sind und somit vollständige Benetzung erreicht wird. Andererseits stellt der Adsorptionszweig den Gleichgewichtszweig dar, wenn Poren mit kleinen Eingängen und im Vergleich dazu großen Hohlräumen vorliegen (32,33). De Boer (32) hat den Zusammenhang zwischen Porengestalt und der Gestalt der Hystereseschleife untersucht und eine Klassifizierung aufgestellt.
Viele Methoden zur Bestimmung der Porenstruktur beruhen auf der Erscheinung der Kapillarkondensation. Ihnen liegt die Kelvingleichung in der Form

$$\ln p/p_o = -2v\gamma/r_k RT \qquad (9)$$

zugrunde (25), wo r_k den Kelvinradius der Poren bedeutet. Dabei ist angenommen, daß die Poren aus Zylindern bestehen und daß vollständige Benetzung der Porenwände durch das Adsorptiv vorliegt. Der Nachteil dieser Gleichung liegt darin, daß sie auf Poren beschränkt ist, in denen Kapillarkondensation auftritt, und daß in ihr von vornherein ein Porenmodell steckt.
Durch Kombination zweier neuer Methoden, der MP-Methode (micropore analysis method) für den Bereich der Mikroporen und der ML-Methode (modelless method) für den Bereich der Mesoporen, erhält man eine vollständige Porenstrukturanalyse des Adsorbens, die der obigen Einschränkung nicht unterliegt (34,35).
Die Methode zur Analyse der Mikroporenstruktur eines Festkörpers wurde von Brunauer (34) aus der t-Methode von de Boer (36) entwickelt. De Boer hat gefunden, daß für verschiedene nicht poröse Körper die sogenannte t-Kurve, die Abhängigkeit der statistischen Dicke t vom relativen Druck p/p_o, die gleiche ist. Die statistische Dicke t ist definiert durch

$$t = v_a/S_A = (x/x_m)\cdot\delta \quad (\text{Å}), \qquad (10)$$

wobei δ die Dicke der Monoschicht ist.

Der adsorbierte Film wird dabei als Flüssigkeit betrachtet. Aus der t-Kurve und der Isotherme läßt sich die Abhängigkeit von v_a von t entnehmen,und man erhält so eine v_a-t-Kurve, für die Lippens und de Boer (37) drei Möglichkeiten aufgeführt haben:

a) Wenn die Oberfläche bis zu hohen Drucken offen ist,und die Bildung der Adsorptionsschichten ungehindert vor sich gehen kann, dann ergibt die v_a-t-Kurve eine Gerade, wie Gl. 10 angibt.

b) Tritt bei einem gewissen Druck p Kapillarkondensation auf, so nimmt die Steigung der v_a-t-Kurve zu.

c) Bei Mikroporen ist keine Kapillarkondensation möglich, aber es können Poren bei einem Druck p vollständig mit Adsorptiv gefüllt sein. Die Oberfläche ist dann in solchen Poren nicht mehr frei,und die Bildung weiterer Adsorptionsschichten wird verhindert. Die Steigung der v_a-t-Kurve wird kleiner infolge der kleineren Oberfläche, die noch zugänglich bleibt.

Da die t-Werte direkt in die Berechnungen eingehen, ist die Anwendung einer passenden t-Kurve entscheidend für die Richtigkeit der MP-Methode. In der Literatur existieren verschiedene t-Kurven wie z.B. von de Boer (38), Cranston und Inkley (39) und Halsey (40). Dollimore (41) hat an 36 Proben von Silicium- und Aluminiumoxid Porenstrukturanalysen durchgeführt und dabei neun verschiedene t-Kurven benutzt, mit dem Ergebnis, daß de Boers t-Kurve einer universellen am nächsten kommt. Eine wirklich universelle t-Kurve kann es aber nicht geben, wie man aus dem Vergleich der BET-Gleichung in der Form

$$\frac{x}{x_m} = \frac{C \cdot p/p_o}{(1 - p/p_o)(1 + (C-1)p/p_o)} \qquad (11)$$

und der Definition von $t = (x/x_m) \cdot \sigma$ ersieht, da t somit von C abhängt. Nach Gl. 11 muß die passende t-Kurve also auf einem nicht porösem Adsorbens basieren, das die gleiche C-Konstante hat wie das poröse Material .

Legt man an eine v_a-t-Kurve einhüllende Tangenten, so kann man aus deren Steigung nach Gl. 10 die zugehörigen Oberflächen berechnen, wobei sich aus der Steigung der ersten, durch den Ursprung gehenden Gerade die Gesamtoberfläche S_1 des Adsorbens

ergibt. Diese wird mit S_t bezeichnet. Als Kriterium für den Gebrauch der passenden t-Kurve gilt die Bedingung, daß $S_t = S_{BET}$ ist. Im MP-Bereich hat Gerade 2 einer v_a-t-Kurve eine kleinere Steigung und ergibt somit auch eine kleinere Oberfläche S_2. Das bedeutet, daß eine Gruppe von Poren gefüllt ist und daß deren Oberfläche gleich S_1-S_2 ist. Da die Steigung der Geraden 2 die Steigung der v_a-t-Kurve in einem Bereich t_1 bis t_2 angibt, ist das Volumen dieser Porengruppe gegeben durch

$$v_1 = (S_1 - S_2) \cdot \frac{t_1 + t_2}{2}, \qquad (12)$$

worin t_1 bzw. t_2 die Dicke des adsorbierten Films in den engsten bzw. weitesten Poren der Porengruppe bedeuten.
Führt man den hydraulischen Radius r_h ein, der definiert ist als $r_h = V/S_A$, so erhält man durch Vergleich mit Gl. 12, daß die mittlere statistische Dicke des adsorbierten Films $(t_1 + t_2)/2$ den mittleren hydraulischen Radius der Porengruppe bedeutet. Allgemein gilt also

$$v_i = (S_i - S_{i+1}) \cdot \frac{t_i + t_{i+1}}{2} . \qquad (13)$$

Die Analyse wird so lange fortgesetzt, bis die Steigung der v_a-t-Kurve nicht weiter abnimmt, was bedeutet, daß kein weiteres Blokkieren von Poren durch das Adsorptiv mehr eintritt. Eine zusätzliche Adsorption findet nur noch an der verbliebenen äußeren Oberfläche S_a der Adsorbensteilchen statt.

Die ML-Methode (35) stützt sich auf den Hysteresebereich von Adsorptions-Desorptions-Isothermen. Es ist dies der Bereich, in dem gleichzeitig Kapillarkondensation und Mehrschichtadsorption vorkommen.
Die Porenvolumen- und Oberflächenverteilung werden wiederum nicht als Funktion des Kelvinradius (Gl. 9) bestimmt, sondern wie bei der MP-Methode als Funktion des hydraulischen Radius $r_h = V/S_A$, da diese Definition zu Poren jeder Gestalt paßt.
Porenvolumen V_p und Porenoberfläche S_p werden aus den Isothermen erhalten. Erniedrigt man den Druck von $p/p_o = 1{,}0$ auf $p/p_o = 0{,}95$,

so öffnet sich eine Gruppe von Poren durch Kapillarverdampfung. Diese Poren öffnen sich jedoch nicht vollständig, sondern es bleibt eine Schicht adsorbierten Films an den Porenwänden haften. Der Teil des Porenraums, der nun offen ist, wird als Kern der Pore bezeichnet. Das Kernvolumen der ersten Porengruppe ist dasjenige Volumen, das zwischen $p/p_o = 1{,}0$ und $p/p_o = 0{,}95$ desorbiert wurde. Erniedrigt man nun p/p_o von 0,95 auf 0,90, so ist das gesamte desorbierte Volumen nicht das Kernvolumen dieser Porengruppe, sondern es setzt sich zusammen aus dem Kernvolumen dieser Porengruppe und einem desorbierten Volumen, das aus der Abnahme der in der ersten Porengruppe noch adsorbierten Schicht resultiert. Beim nächsten Desorptionsschritt sind dann Beiträge der ersten und zweiten Porengruppe zu berücksichtigen und Analoges gilt bei den weiteren Porengruppen. Das bedeutet, daß das jeweilige desorbierte Volumen v_i korrigiert werden muß, um das Volumen einer Porengruppe zu erhalten.

Die Bestimmung der Oberfläche wird mittels der von Kiselev (42) abgeleiteten thermodynamischen Gleichung für die Kapillarkondensation durchgeführt:

$$\gamma \, dS_A = \Delta \mu \, dn \, , \qquad (14)$$

wo dS_A die Oberflächenänderung bei Druckerhöhung bzw. -erniedrigung, dn die Anzahl der Mole, die die Pore als Flüssigkeit aufnimmt bzw. abgibt und $\Delta \mu$ die Änderung des chemischen Potentials bedeuten. Integration der Gl. 14 führt zu

$$S_A = \frac{1}{\gamma} \int_{n_H}^{n_s} \Delta \mu \, dn = \frac{1}{\gamma} \int_{n_H}^{n_s} RT \cdot \ln(p/p_o) \, dn \, , \qquad (15)$$

da $\Delta \mu = RT \cdot \ln(p/p_o)$ ist. Kiselevs Integration vom Öffnungspunkt der Hystereseschleife n_H bis zum Sättigungspunkt n_s ergibt die Gesamtoberfläche der Kerne. Diese ist im allgemeinen kleiner als die BET-Oberfläche, wenn Mikroporen vorhanden sind, da diese mit dieser auf Kapillarkondensation beruhenden Methode nicht erfaßt werden.

Gl. 15 kann graphisch nach der Trapezregel (43) integriert werden. Da die Integrationsgrenzen n_i adsorbierte Mengen bedeuten, muß auch bei der Integration berücksichtigt werden, daß bei einem De-

sorptionsschritt Volumenbeträge der vorhergehenden Porengruppen Beiträge liefern. Den hydraulischen Radius r_h der Kerne der jeweiligen Porengruppe erhält man durch Division des entsprechenden korrigierten Kernvolumen V_c durch die entsprechende korrigierte Kernoberfläche S_c. Diese Methode stellt also eine Analyse der Kerne der Poren dar und ist ohne die Korrekturen von keinem Porenmodell abhängig.

Die Korrekturen können jedoch nicht ohne die Annahme eines Porenmodells berechnet werden. Zu diesen Berechnungen benötigt man wiederum eine passende t-Kurve.

Brunauer (35) hat gezeigt, daß die Korrekturen für das Parallele-Platten-Modell und für das Zylinder-Modell von Poren als gleich angenommen werden können, da sie sich nur durch Quadratterme beim Zylinder-Modell unterscheiden und diese weniger als 1% zur Korrektur beitragen. Unter Vernachlässigung dieser Quadratterme erhält man somit für beide Porenmodelle das gleiche Korrekturvolumen v_i' für eine Porengruppe:

$$v_i' = (t_i - t_{i+1}) \sum_i S_{i-1} \quad . \tag{16}$$

Da diese Korrekturen für beide Modelle gleich sind, kann man annehmen, daß sie für Poren anderer, auch unregelmäßiger Gestalt nicht sehr davon abweichen, und man kann diese korrigierte Methode der Porenstrukturanalyse noch weitgehend als modellos ansehen. Diese Methode wurde oben an Hand der Desorptionsisotherme diskutiert. Sie ist natürlich analog auch für die Adsorptionsisotherme anwendbar.

Die Kernstruktur der Poren eignet sich sehr gut für Vergleiche von Adsorbentien. Trotzdem ist es oft von Interesse mehr über die eigentliche Gestalt der Poren zu erfahren. Die Berechnung der Porenstruktur aus der Kernstruktur ist jedoch nicht ohne Annahme eines Porenmodells möglich und ergibt nach Brunauer (33):

$$V_{cp}/V_c=(2r_h^c+t)^2/(2r_h^c)^2;\ S_{cp}/S_c=(2r_h^c+t)/2r_h^c;\ r_h^{cp}/r_h^c=(2r_h^c+t)/2r_h^c$$

und

$$V_{pp}/V_c=(r_h^c+t)/r_h^c\ ;\quad S_{pp}=S_c\ ;\quad r_h^{pp}=(r_h^c+t)/r_h^c\ . \tag{17}$$

Die t-Werte in den Gleichungen beziehen sich auf p/p_o-Werte, bei

denen die Poren offen sind. Die Indizes c, cp und pp beziehen sich auf die Kerne, Zylinderporen und Poren, die durch parallele Platten gebildet werden.
Durch die MP-Methode und die ML-Methode wird der gesamte Bereich einer Isotherme überstrichen, und man kann durch Kombination beider Methoden somit eine vollständige Porenstrukturanalyse erreichen.
Ein gutes Kriterium für die Richtigkeit der Porenstrukturanalyse ist die Übereinstimmung der kumulativen Oberfläche S_{cum} und der BET-Oberfläche S_{BET} und des kumulativen Porenvolumens V_{cum} und des gesamten Porenvolumens $V_g = x_s/\varrho$, wobei x_s die adsorbierte Menge bei $p/p_o = 1$ und ϱ die Dichte des Adsorptivs ist, das sich als Flüssigkeit in den Poren befindet.

Eine Ergänzung der Porenstrukturanalyse durch Adsorptionsmethoden ist die Quecksilberporosimetrie (44). Sie beruht auf der Kapillardepression: Eine Flüssigkeit, die einen Festkörper nicht benetzt, dringt in dessen Poren erst bei erhöhtem Druck ein, dessen Größe durch folgende Gleichung bestimmt wird (45):

$$P = -\frac{2\gamma \cos\varphi}{r} \quad . \tag{18}$$

P bedeutet den Druck in atm, γ die Oberflächenspannung des Quecksilbers, r den Radius der als zylindrisch angenommenen Poren und φ den Benetzungswinkel, dessen Größe mit $\varphi = 140^{\circ}$ gewählt wird (25). Bei dieser Methode sind einige vereinfachende Annahmen vorausgesetzt, die sich auf die Genauigkeit der Ergebnisse auswirken: Die Poren werden als Zylinder betrachtet, und ferner ist eine eventuelle Änderung von γ und φ bei erhöhtem Druck unbekannt und bleibt unberücksichtigt, wie auch eine Änderung der Struktur des Adsorbens aus gleichem Grund.
Aus den Daten einer Porenstrukturanalyse wird dann eine V-r-Kurve konstruiert, worin $V = V(r_i)$ dasjenige Volumen ist, das definiert ist als das kumulative Volumen aller Poren, die Radien $r \geq r_i$ haben. Aus diesen Kurven werden dann die Verteilungskurven des Porenvolumens berechnet. Das sind $\Delta V/\Delta r$ gegen r Diagramme, wobei $\Delta V/\Delta r$ die Steigung der V-r-Kurven zwischen zwei Werten r_1 und r_2 des Porenradius bedeutet, und r der mittlere Porenradius

in diesem Bereich ist, also $r = (r_1 + r_2)/2$. Bei den beiden oben beschriebenen Methoden wird in gleicher Weise der hydraulische Radius benutzt. Dieser ist gleich dem halben Radius des Zylinders bei zylindrischen Poren und gleich dem halben Plattenabstand, wenn die Poren durch parallele Platten gebildet werden (34).
Von weiterem Interesse ist die Teilchengröße des Adsorbens. Zwischen der Oberfläche S_T der Teilchen und ihrer Größe l gilt folgende Beziehung (25):

$$l = \frac{6}{\varrho S_T} \quad . \tag{19}$$

Diese Gleichung gilt exakt nur für kubische und sphärische Teilchen gleicher Größe, wobei l die Kantenlänge bzw. den Durchmesser der Teilchen bedeutet. Aus einer gemessenen BET-Oberfläche und der Dichte ϱ des Adsorbens kann man nur einen Mittelwert von l erhalten, da meist Teilchen unterschiedlicher Größe und Gestalt vorliegen.
Diese Teilchengröße l kann mit der Teilchengröße verglichen werden, die durch Messung von Röntgendiagrammen (46) und aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen erhalten wird. Die Scherrer-Gleichung (47)

$$l = \frac{0{,}94 \cdot \Lambda}{\omega \cos \vartheta} \tag{20}$$

stellt einen Zusammenhang zwischen der Teilchengröße l und der Halbwertsbreite ω bei Röntgendiagrammen her. Die Halbwertsbreite ω setzt sich zusammen aus der gemessenen Halbwertsbreite W und der Korrekturhalbwertsbreite w, die der Halbwertsbreite von einem Vergleichspräparat mit einer Teilchengröße $l > 1000$ Å entspricht (48).
Bei Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop werden die Teilchen direkt sichtbar gemacht,und die Teilchengröße l kann aus der gewählten Vergrößerung des Mikroskops berechnet werden.

3.1.2 Die Adsorptionsisothermen von Stickstoff an Thoriumoxid

Die Bestimmung der Textur der vier hergestellten Thoriumoxide erfolgte durch die Messung der Stickstoffadsorption bei 77 °K. Dabei wurden die Oxide auch über der Herstellungstemperatur von 400 °C ausgeheizt, um die Abhängigkeit der Textur von der Ausheiztemperatur T_a zu untersuchen. Die Ausheizdauer betrug jeweils 14 Stunden.

Die Abb. 3 - 6 zeigen die gemessenen N_2-Isothermen.

Nach der BET-Klassifizierung (23) kann man die Isothermen von $ThO_2(1)$ und $ThO_2(2)$ dem Typ I und die von $ThO_2(3)$ und $ThO_2(4)$ dem Typ IV zuordnen. Alle diese Isothermentypen weisen auf poröse Adsorbentien hin, die Typ-I-Isothermen insbesondere darauf, daß $ThO_2(1)$ und $ThO_2(2)$ vorwiegend Mikroporen enthalten. Charakteristische Besonderheit der Mikroporen ist der Effekt einer Erhöhung des Adsorptionspotentials durch die Überlappung der Adsorptionsfelder gegenüberliegender Porenwände. Diese Erhöhung des Adsorptionspotentials kann bei sehr feinen Poren so groß sein, daß eine Auffüllung des gesamten Porenraums schon bei sehr kleinen Drucken einsetzt. Die Isotherme besitzt dann einen sehr steilen Anstieg im Bereich sehr kleiner Drucke, der mit scharfem Knick in eine Horizontale übergeht (32). Ein solch extremes Verhalten zeigt die N_2-Adsorption weder an $ThO_2(1)$ noch an $ThO_2(2)$. Die N_2-Adsorption an $ThO_2(2)$ zeigt jedoch eine andere Besonderheit, nämlich das Auftreten einer Typ-I-Isotherme mit Hysteresesschleife. Ein solches Verhalten der Adsorption ist selten, wurde aber z.B. von Culver (49) am System N_2-Sarankohle beobachtet. Auch die Isothermen an $ThO_2(3)$ und $ThO_2(4)$ zeigen eine Hysteresesschleife. Diese deutet auf Kapillarkondensation und somit auf das Vorliegen von Mesoporen hin. Alle auftretenden Hysteresesschleifen gehören zum Typ E der Klassifizierung von de Boer (32), der auf tintenfaßähnliche Poren oder röhrenförmige Poren mit variierendem Radius hinweist. Für diesen Typ stellt nach de Boer der Adsorptionszweig das Gleichgewicht dar und sollte zur Porenstrukturanalyse benutzt werden.

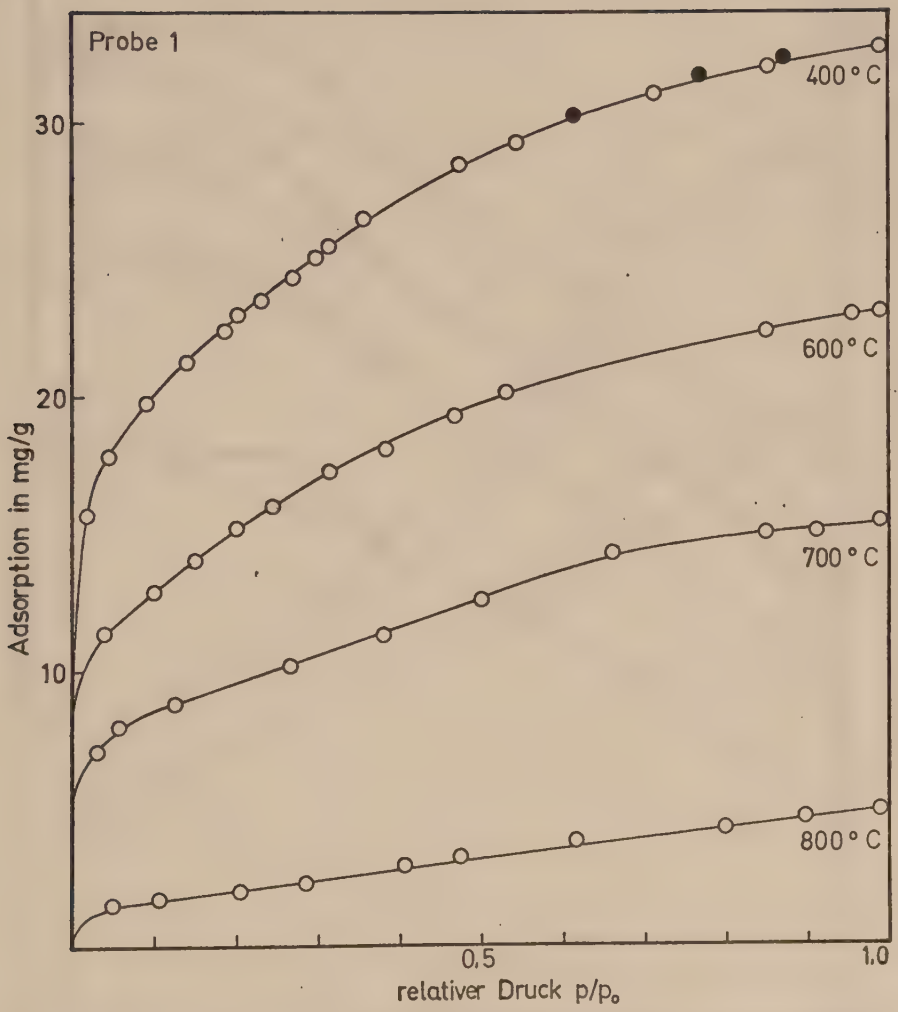


Abb. 3: Adsorption von Stickstoff an ThO_2(1) bei 77°K in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur (O Adsorption, ● Desorption)

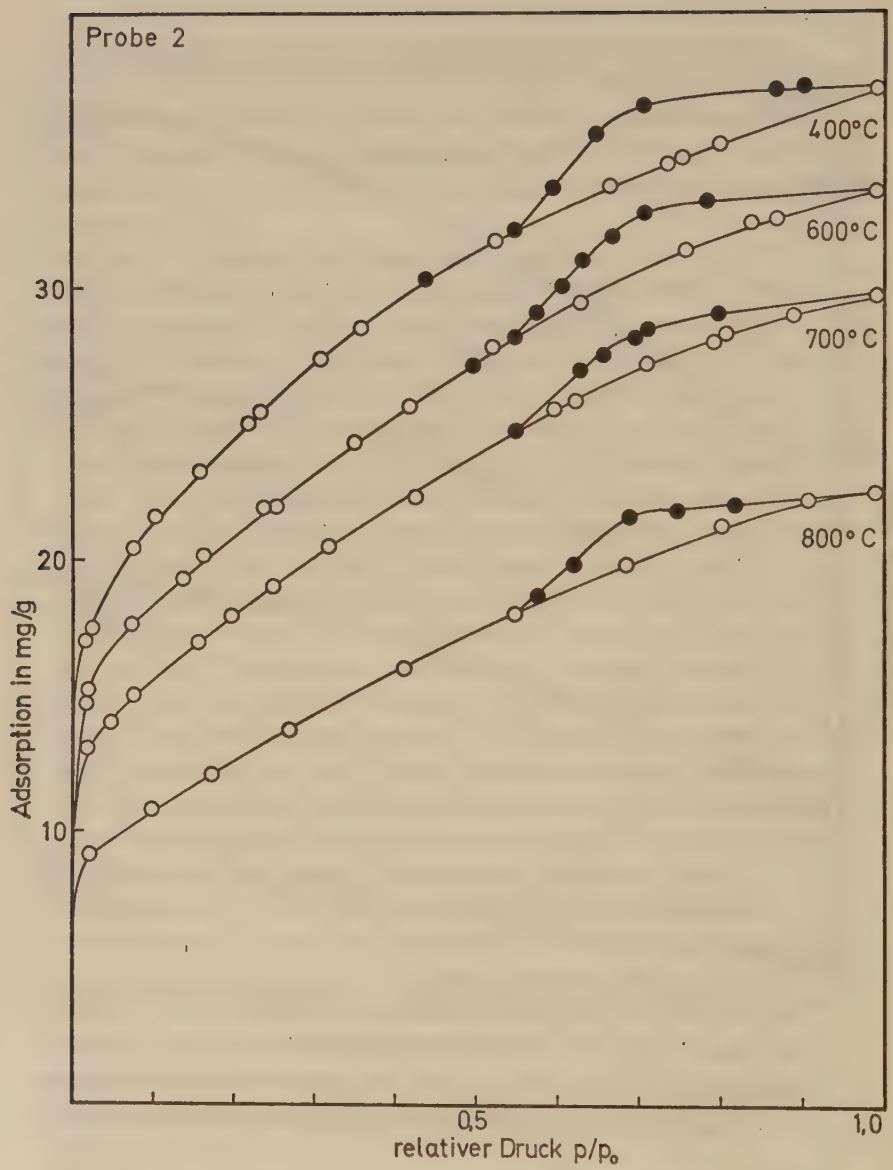


Abb. 4: Adsorption von Stickstoff an ThO_2(2) bei 77°K in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur (○ Adsorption, ● Desorption)

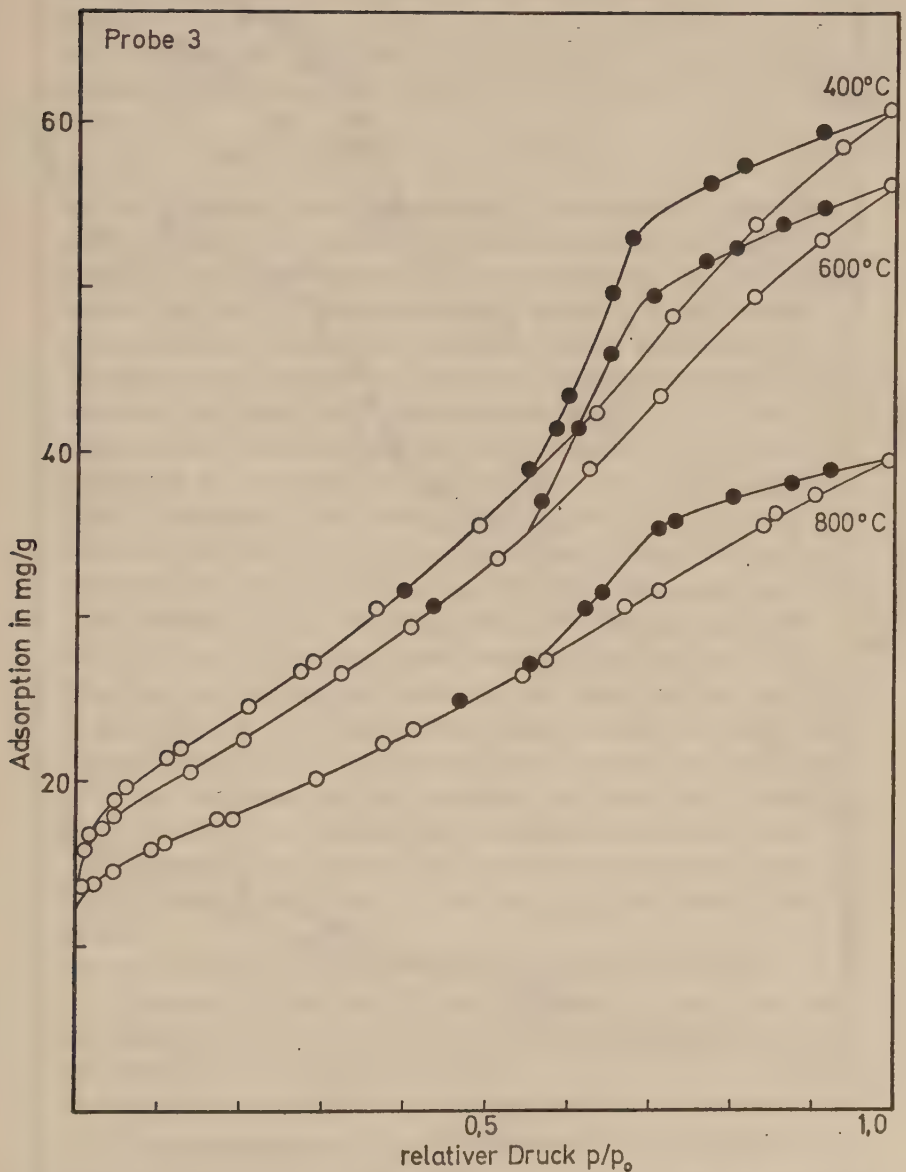


Abb. 5: Adsorption von Stickstoff an ThO_2(3) bei 77°K in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur (○ Adsorption, ● Desorption)

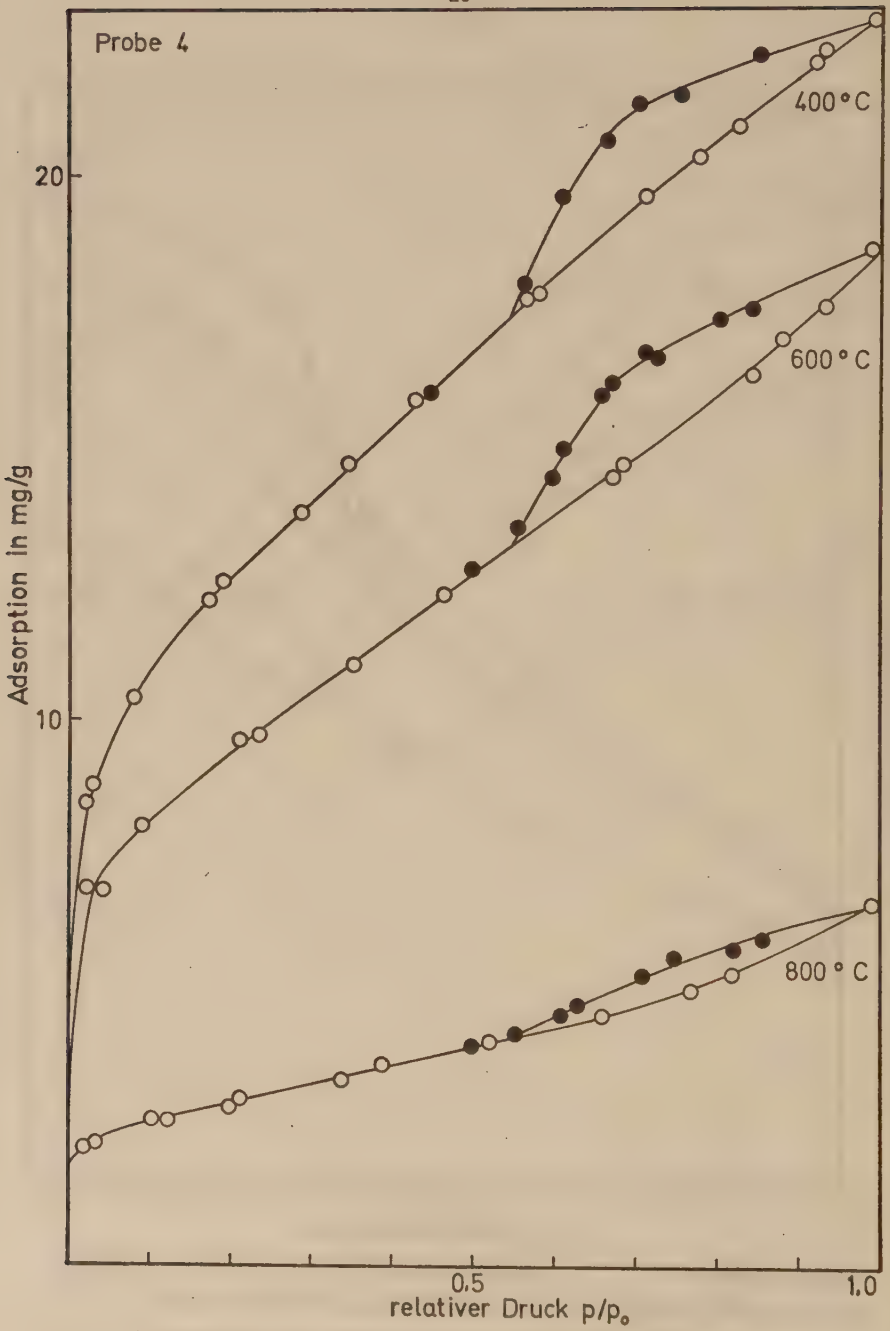


Abb. 6: Adsorption von Stickstoff an ThO_2(4) bei 77°K in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur (○ Adsorption, ● Desorption)

3.1.3 Bestimmung der Oberfläche der Thoriumoxide

Die Oberfläche der Thoriumoxide wurde nach Gl. 4 bestimmt. Diese lautet mit den Werten für Stickstoff (M = 28 g/mol, A_m = 16,2 $Å^2$):

$$S_{BET} = 3{,}485 \cdot 10^3 \cdot x_m \quad (m^2/g) \quad . \qquad (21)$$

Die Bestimmung der Monoschichtmenge x_m geschah mittels der BET-Gleichung (Gl. 7) im Bereich der relativen Drucke $0{,}05 \leq p/p_o \leq 0{,}3$. Abb. 7 zeigt die BET-Geraden der Thoriumoxide für die Ausheiztemperatur von 400 °C. Die BET-Diagramme zeigen im Auswertungsbereich eine exakte Linearität. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate liegt nahe beim Ursprung, was typisch für die N_2-Adsorption an Oxiden und hydratisierten Oxiden (23) ist und eine relativ hohe C-Konstante anzeigt (Gl. 7). In Abb. 8 ist die Abhängigkeit der Oberfläche der vier Oxide von der Ausheiztemperatur T_a dargestellt. Das Ansteigen von S_{BET} bis zu T_a = 400 °C bedeutet, daß bei $T_a < 400$ °C die Oberfläche noch nicht wasserfrei ist und somit Teile davon durch die Oberflächenmessung nicht erfaßt werden (17,50). Der Abfall der Größe von S_{BET} bei $T_a >$ 400 °C ist auf Sinterungsprozesse zurückzuführen. Ein ähnliches Verhalten von ThO_2 ist von Fahim (51) mit einem Maximum der S_{BET}-T_a-Diagramme bei 350 °C beobachtet worden. Ferner wurde auch von Gammage (52,53) betont, daß irreversibel adsorbiertes Wasser die Natur der Oberfläche von ThO_2 verändert und somit die N_2-Adsorption beeinflußt. Bei reiner Oxidoberfläche oder hydroxylierter Oxidoberfläche wurde dagegen kein Unterschied bei der N_2-Adsorption festgestellt, so daß die Größe von S_{BET} davon unbeeinflußt bleibt.

Die C-Konstanten als Maß für die Adsorptionswärmen sind nach Gl. 7 berechnet und in Tab. 1 zusammengefaßt. Man sieht, daß die Bedingung $50 \leq C \leq 300$ (s.S. 14) für Stickstoff als Adsorptiv und für ThO_2 als Adsorbens erfüllt ist.

Die Temperaturabhängigkeit der C-Konstanten wird in Abschnitt 3.1.4 in Zusammenhang mit der Porenradienverteilung als Funktion der Ausheiztemperatur T_a behandelt.

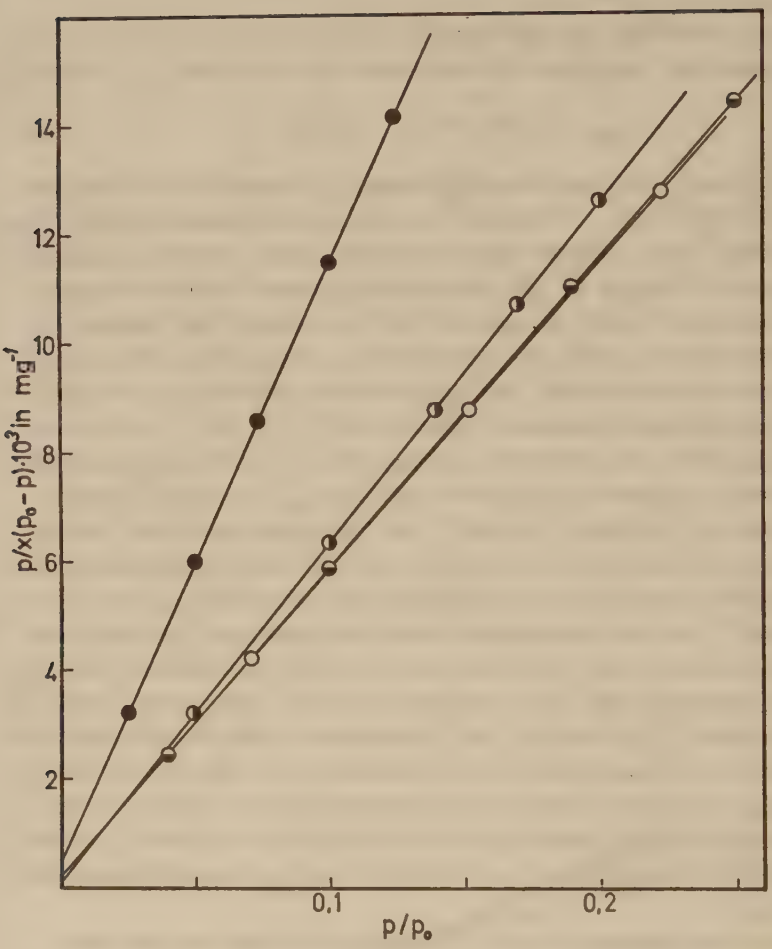


Abb. 7: BET - Geraden der N_2-Adsorption an ThO_2 (T_a=400°C)
(◑ ThO_2(1), ○ ThO_2(2), ◒ ThO_2(3), ● ThO_2(4))

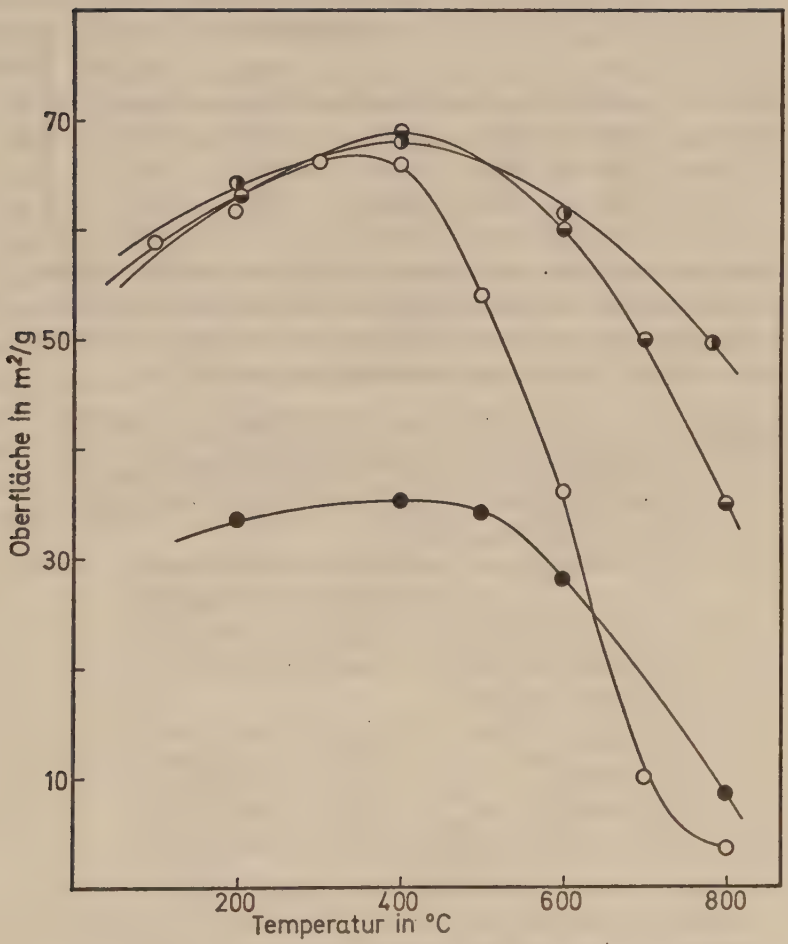


Abb. 8: Abhängigkeit der Oberfläche von ThO_2 von der Ausheiztemperatur (○ ThO_2(1), ◒ ThO_2(2), ◑ ThO_2(3), ● ThO_2(4))

Tabelle 1: Die C-Konstanten der N_2-Adsorption an ThO_2 bei 77 °K für verschiedene Ausheiztemperaturen T_a

T_a (°C)	C-Konstanten von $ThO_2(1)$	$ThO_2(2)$	$ThO_2(3)$	$ThO_2(4)$
400	260	240	230	290
600	190	250	250	295
800	110	280	255	300

Da weitere Messungen vorwiegend an $ThO_2(1)$ durchgeführt wurden, ist in Tab. 2 die Abhängigkeit der Oberfläche dieses Oxids von der Ausheiztemperatur dargestellt und zwar für den Temperaturbereich unterhalb der Herstellungstemperatur von 400 °C.

Tabelle 2: BET-Oberfläche von $ThO_2(1)$ in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur T_a und die Abweichung ΔS_{BET} von der Oberfläche, die bei einer Ausheiztemperatur von 400 °C erhalten wird

T_a (°C)	S_{BET} (m^2/g)	ΔS_{BET} (m^2/g)	ΔS_{BET} (%)
400	66		
200	62	4,0	6,0
150	61	5,0	7,5
100	59	7,0	10,5

3.1.4 Porenstrukturanalyse von Thoriumoxid

Erster Schritt einer vollständigen Porenstrukturanalyse ist die Wahl der passenden t-Kurve, die besonders wichtig für die MP-Methode ist.

Kürzlich haben Fuller, Gammage und Holmes (52) t-Kurven von Stickstoff an unporösem ThO_2 mit verschiedenen C-Konstanten veröffentlicht. In Abb. 9 sind diese mit denen von de Boer und Cranston und Inkley gezeigt. Da die C-Konstanten der hier untersuchten ThO_2-Proben zwischen den Werten 117 und 520 liegen, wie sie von Fuller u.a. für ihre Proben angegeben werden, und sich diese beiden t-Kurven nicht viel unterscheiden, wurde zur Porenstrukturanalyse der ThO_2-Proben eine zwischen den beiden t-Kurven liegende, interpolierte Kurve benutzt.

Abb. 10 zeigt die so gewonnenen v_a-t-Kurven für T_a = 400 °C und in Tab. 3 werden verschiedene S_t- und S_{BET}-Werte verglichen. Die Buchstaben F, B bzw. C zeigen an, welche t-Kurve zugrunde gelegt wurde, nämlich die von Fuller, de Boer bzw. Cranston-Inkley.

Tabelle 3: Vergleich der Oberflächen S_t und S_{BET} des bei 400 °C ausgeheizten Thoriumoxids

Adsorbens	S_{BET}	S_t(F)	S_t(B)	S_t(C)
	(m^2/g)			
ThO_2(1)	66,0	66,0	66,6	60,0
ThO_2(2)	69,0	69,0	71,0	63,3
ThO_2(3)	68,0	69,0	68,7	65,0
ThO_2(4)	35,2	35,6	36,6	32,4

Man sieht, daß die Übereinstimmung bei der verwendeten t-Kurve (F) am besten ist. Gute Übereinstimmung von S_t und S_{BET} liefert auch die t-Kurve von de Boer. Die Abweichung beträgt weniger als 4 % und liegt damit innerhalb der Meßgenauigkeit von Oberflächen. Die Abweichung von S_t(C) und S_{BET} liegt zwischen 4,5 und 9 %. Eine Zunahme der Steigung ist bei den v_a-t-Kurven aller vier Proben nicht zu erkennen, obwohl das Vorhandensein einer Hysteresesschleife bei drei der vier Proben auf größere Poren hinweist.

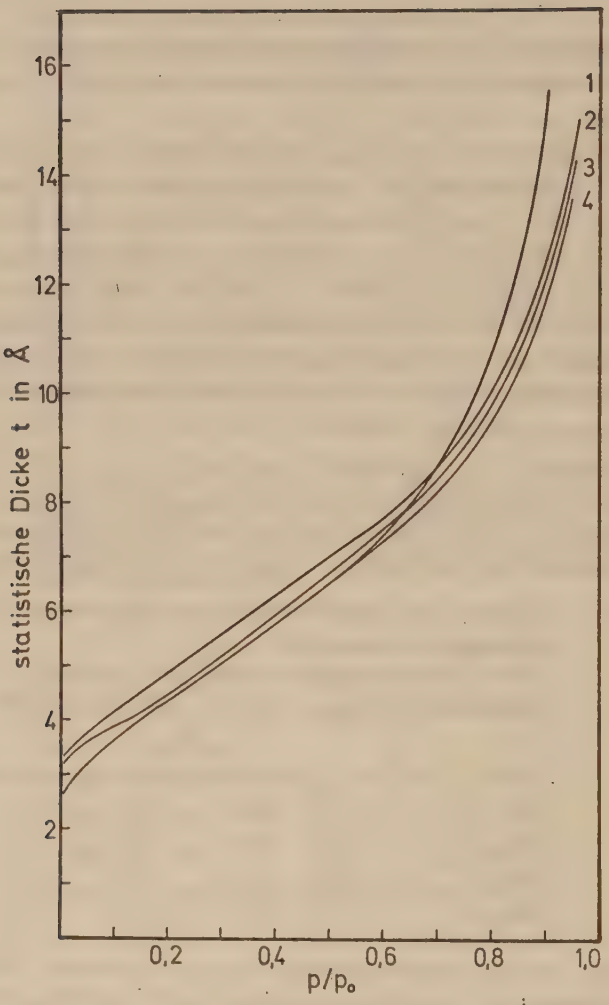


Abb. 9: t-Kurven nach de Boer (1, C = 130), Cranston (2, C = 1000), Fuller (3, C = 520) und Fuller (4, C = 117)

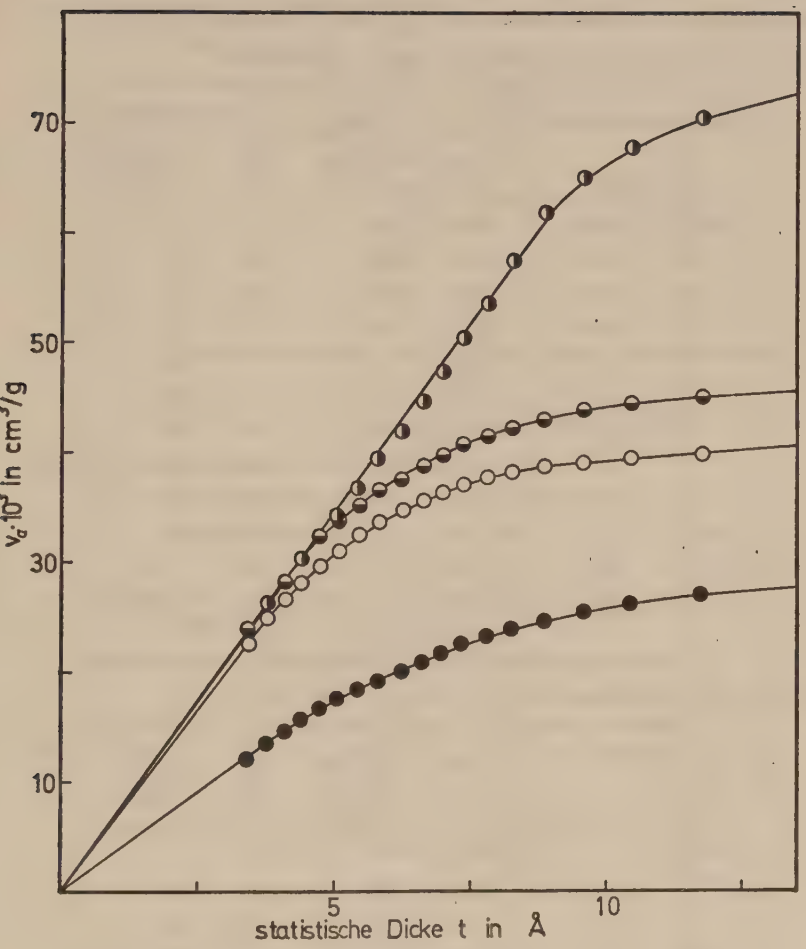


Abb. 10: v_a-t-Kurven von Stickstoff an ThO_2 (T_a = 400°C)
(○ ThO_2(1), ◒ ThO_2(2), ◑ ThO_2(3), ● ThO_2(4))

In Tab. 4 - 7 sind die Ergebnisse der MP-Analyse der vier ThO_2-Proben für die Ausheiztemperatur T_a = 400 °C zusammengefaßt.

Tabelle 4: MP-Analyse von ThO_2(1) (T_a = 400 °C)

Porengruppe	S_{i+1} (m^2/g)	$S_i - S_{i+1}$ (m^2/g)	r_h (Å)	$v_i \cdot 10^4$ (cm^3/g)
	66,0			
1	54,0	12	4	48
2	40,0	14	5	70
3	27,0	13	6	78
4	20,0	7	7	49
5	13,0	7	8	56
6	5,0	8	9	72
7	5,0	0	10	0
8	5,0	0	11	0
9	4,0	1	12	12
10	4,0	0	13	0
	S_{cum} = 62		V_{cum} = 385	

Tabelle 5: MP-Analyse von ThO_2(2) (T_a = 400 °C)

Porengruppe	S_{i+1} (m^2/g)	$S_i - S_{i+1}$ (m^2/g)	r_h (Å)	$v_i \cdot 10^4$ (cm^3/g)
	69,0			
1	43,0	26	5	130
2	32,0	11	6	66
3	25,0	7	7	49
4	15,0	10	8	80
5	13,0	2	9	18
6	7,0	6	10	60
7	5,0	2	11	22
8	4,0	1	12	12
9	3,0	1	13	13
	S_{cum} = 66		V_{cum} = 450	

Tabelle 6: MP-Analyse von $ThO_2(3)$ (T_a = 400 °C)

Porengruppe	S_{i+1} (m^2/g)	$S_i - S_{i+1}$ (m^2/g)	r_h (Å)	$v_i \cdot 10^4$ (cm^3/g)
	69,0			
1	45,0	24	9,5	228,0
2	25,0	20	10,5	210,0
3	20,0	5	11,5	57,5
4	12,0	8	12,5	100,0
5	11,0	1	13,5	13,5
	S_{cum} = 58		V_{cum} = 609,0	

Tabelle 7: MP-Analyse von $ThO_2(4)$ (T_a = 400 °C)

Porengruppe	S_{i+1} (m^2/g)	$S_i - S_{i+1}$ (m^2/g)	r_h (Å)	$v_i \cdot 10^4$ (cm^3/g)
	35,6			
1	35,0	0,6	4	2,4
2	24,0	11,6	5	58,0
3	22,0	2,0	6	12,0
4	21,0	1,0	7	7,0
5	14,0	7,0	8	56,0
6	12,0	2,0	9	18,0
7	10,0	2,0	10	20,0
8	6,0	4,0	11	44,0
9	5,0	1,0	12	12,0
10	4,0	1,0	13	13,0
	S_{cum} = 31,6		V_{cum} = 242,4	

S_{cum}, die kumulative Oberfläche, weicht bei den Proben $ThO_2(1)$, $ThO_2(2)$ und $ThO_2(4)$ nur wenig von S_{BET} und S_t ab. Das bedeutet, daß mit der MP-Methode schon der überwiegende Teil des Porenraums erfaßt wurde. Bei der Probe $ThO_2(3)$ ist dies nicht der Fall, da

S_{cum} um 10 m^2/g oder 15% von S_{BET} abweicht.
Als nächstes erfolgte für die Proben $ThO_2(2)$, $ThO_2(3)$ und $ThO_2(4)$ die Bestimmung von Volumen und Oberfläche der Kerne der Porengruppen im Mesoporenbereich mit der ML-Methode. Dies mußte, da eine Hysteresеschleife vorlag, sowohl für den Adsorptions- wie für den Desorptionszweig vorgenommen werden. Schließlich mußte jede der beiden so erhaltenen Kernstrukturen an Hand eines Porenmodells in die Porenstruktur umgerechnet werden (s.S. 19). In Tab. 8 sind diese Berechnungen für T_a = 400 °C zusammengefaßt und zwar für den Adsorptionszweig, da dieser eine bessere Übereinstimmung zwischen der kombinierten kumulativen Oberfläche und der entsprechenden BET-Oberfläche liefert (s.Tab. 9).

Tabelle 8: Mesoporenanalyse mit Hilfe des Adsorptionszweiges der N_2-Isotherme für ThO_2 (T_a = 400 °C)

$ThO_2(2)$: p/p_o	$V_c \cdot 10^4$ (cm^3/g)	$S_c = S_{pp}^{10^2} V_{pp} \cdot 10^4$ (m^2/g)	(cm^3/g)	r_h^{pp} (Å)	$S_{cp}^{10^2}$ (m^2/g)	$V_{cp} \cdot 10^4$ (cm^3/g)	r_h^{cp} (Å)
1,00-0,95	6,00	3,48	6,48	186,0	3,6	6,48	179,0
0,95-0,90	6,87	9,26	7,96	86,0	10,1	8,18	81,0
0,90-0,85	5,68	16,45	7,38	45,0	18,9	7,49	39,6
0,85-0,80	6,52	28,55	9,25	32,4	34,6	9,51	27,6
0,80-0,75	7,31	36,80	10,60	28,8	44,9	10,90	24,2
0,75-0,70	6,20	40,70	9,60	23,6	51,7	9,97	19,3
0,70-0,65	6,05	54,50	10,30	18,9	73,5	11,00	15,0
0,65-0,60	7,96	74,80	13,52	18,1	101,0	14,50	14,4
0,60-0,55	7,81	86,10	13,82	16,0	119,8	15,10	12,6
0,55-0,50	6,60	92,40	12,72	13,8			
0,50-0,45	12,45	193,50	24,60	12,7			
$ThO_2(3)$: p/p_o	$V_c \cdot 10^4$ (cm^3/g)	$S_c = S_{pp}^{10^2} V_{pp} \cdot 10^4$ (m^2/g)	(cm^3/g)	r_h^{pp} (Å)	$S_{cp}^{10^2}$ (m^2/g)	$V_{cp} \cdot 10^4$ (cm^3/g)	r_h^{cp} (Å)
1,00-0,95	22,0	11,0	23,55	214,0	11,32	23,3	206,0
0,95-0,90	24,6	41,9	31,25	75,0	46,10	29,8	64,5
0,90-0,85	25,7	76,8	33,65	44,0	89,00	34,4	38,6
0,85-0,80	29,9	115,9	41,00	35,4	136,80	41,9	30,6
0,80-0,75	30,1	163,8	44,60	27,3	203,00	46,4	22,8
0,75-0,70	33,5	220,0	51,90	23,6	279,50	54,2	19,4
0,70-0,65	33,6	275,0	55,10	20,0	362,50	58,5	16,1
0,65-0,60	30,0	290,5	51,60	17,5	395,50	55,5	14,0
0,60-0,55	22,6	260,5	40,70	15,6	365,00	44,3	12,1
0,55-0,50	26,2	338,0	48,50	14,4			
0,50-0,45	23,7	384,0	47,90	12,5			

ThO_2(4): p/p_o	$V_o \cdot 10^4$ (cm^3/g)	$S_c = S_{pp}$ (m^2/g)	$V_{pp} \cdot 10^4$ (cm^3/g)	r_h^{pp} (Å)	$S_{cp} \cdot 10^2$ (m^2/g)	$V_{cp} \cdot 10^4$ (cm^3/g)	r_h^{cp} (Å)
1,00–0,95	12,50	6,42	13,40	209,0	6,62	13,25	200,0
0,95–0,90	7,26	11,78	8,63	73,0	12,82	8,64	67,3
0,90–0,85	8,55	23,02	10,92	47,5	26,25	11,10	42,2
0,85–0,80	6,32	26,20	8,85	33,8	31,40	9,10	29,0
0,80–0,75	8,19	41,80	11,88	28,4	51,40	12,38	24,1
0,75–0,70	6,57	44,70	10,25	23,0	57,10	10,78	21,0
0,70–0,65	5,92	50,60	9,89	19,5	67,30	10,48	15,6
0,65–0,60	6,38	63,80	11,10	17,4	87,40	12,00	13,7
0,60–0,55	6,29	69,30	11,12	16,1	95,60	11,95	12,5
0,55–0,50	7,15	98,00	13,59	13,9			
0,50–0,45	7,98	123,20	15,60	12,7			

Bei der Kombination der MP- und der ML-Methode ist zu beachten, daß keine Überlappung beider Methoden eintritt. Wird mit beiden Methoden eine Porengruppe mit gleichem hydraulischen Radius erfaßt, so darf sie bei S_{cum} und V_{cum} nur einmal berücksichtigt werden. Aus diesem Grunde wurde die Porengruppe mit einem hydraulischen Radius von 12 – 13 Å in Tab. 8 bei der Kombination nicht berücksichtigt.

In Tab. 9 sind die einzelnen kombinierten kumulativen Oberflächen mit der BET-Oberfläche und das kombinierte kumulative Porenvolumen mit dem Gesamtporenvolumen V_g verglichen.

Tabelle 9: Vergleich der kombinierten kumulativen Oberflächen und Porenvolumina mit der BET-Oberfläche S_{BET} und den Gesamtporenvolumina V_g der ThO_2-Proben (T_a = 400 °C)

Probe	S_{BET} (m^2/g)	$V_g 10^2$ (cm^3/g)	Adsorption S_{cp} (m^2/g)	Adsorption S_{pp} (m^2/g)	Adsorption $V_{cp} \cdot 10^2$ (cm^3/g)	Adsorption $V_{pp} \cdot 10^2$ (cm^3/g)	Desorption S_{cp} (m^2/g)	Desorption S_{pp} (m^2/g)	Desorption $V_{cp} \cdot 10^2$ (cm^3/g)	Desorption $V_{pp} \cdot 10^2$ (cm^3/g)
ThO_2(1)	66,0	4,1								
ThO_2(2)	69,0	4,7	69	71	5,3	5,5	72	73	5,6	5,7
ThO_2(3)	68,0	7,7	73	76	9,5	10,3	75	78	9,9	10,6
ThO_2(4)	35,2	2,9	35	36	3,3	3,5	38	39	3,7	3,9

Da die N_2-Adsorption an ThO_2(1) keine Hysterese zeigte, liegen hier nur Ergebnisse der MP-Methode vor (s.Tab. 4).
Bei den anderen ThO_2-Proben stimmen die Ergebnisse, die mit dem Adsorptionszweig gewonnen wurden besser mit S_{BET} und V_g überein als die mit dem Desorptionszweig gewonnenen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß das Oberflächenkriterium wesentlich empfindlicher als das Volumenkriterium ist (54). Ferner sind diese Kriterien bei der Auswertung mit dem Adsorptionszweig besser für das Zylindermodell erfüllt als für das Plattenmodell der Poren. Die Abweichung von S^{cp}_{cum} von S_{BET} liegt zwischen 0 und 7%, von V^{cp}_{cum} von V_g zwischen 10 und 20% für die einzelnen Proben. Die Abweichung bei den anderen Kombinationen von S_{cum} bzw. V_{cum} liegt höher (6-15% bzw. 20-40%).
Das Ergebnis, daß der Adsorptionszweig den Gleichgewichtszweig bildet, entspricht der Aussage der Form der Hystereseschleife (s.S. 22).
Ferner ist noch anzumerken, daß die v_a-t-Kurven aller Proben (Abb. 10) durch den Ursprung gehen und daß somit das Vorhandensein von Ultramikroporen ausgeschlossen werden kann (55). Daß die v_a-t-Kurven keine Kapillarkondensation anzeigen (s.S. 16), während bei drei ThO_2-Proben Hystereseschleifen in den Isothermen vorliegen, kann so gedeutet werden, daß bis zu hohen Drukken Mehrschichtadsorption vorliegt und Kapillarkondensation erst nahe bei $p/p_o = 1$ einsetzt.
In den Abb. 11 - 14 sind die Porenradienverteilungen der Proben für verschiedene Ausheiztemperaturen T_a gezeigt.
Bei ThO_2(1) liegen die Maxima bei $T_a = 400\ ^oC$ im Mikroporenbereich, es ist aber eine Abnahme der Mikroporenstruktur mit steigender Ausheiztemperatur zu beobachten. Diese Abnahme der Mikroporenstruktur bewirkt eine Abnahme des erhöhten Adsorptionspotentials, wie es in Mikroporen vorliegt (25,26), und somit auch die Abnahme der C-Konstanten, wie es in Abschnitt 3.1.3 beobachtet wurde (Tab. 1).
ThO_2(2) zeigt bei allen Ausheiztemperaturen sowohl eine Mikro- als auch eine Mesoporenstruktur. Mit steigender Ausheiztemperatur nehmen Anteile der Mikroporen ab, während sich die Radien der Mesoporen kaum verschieben.

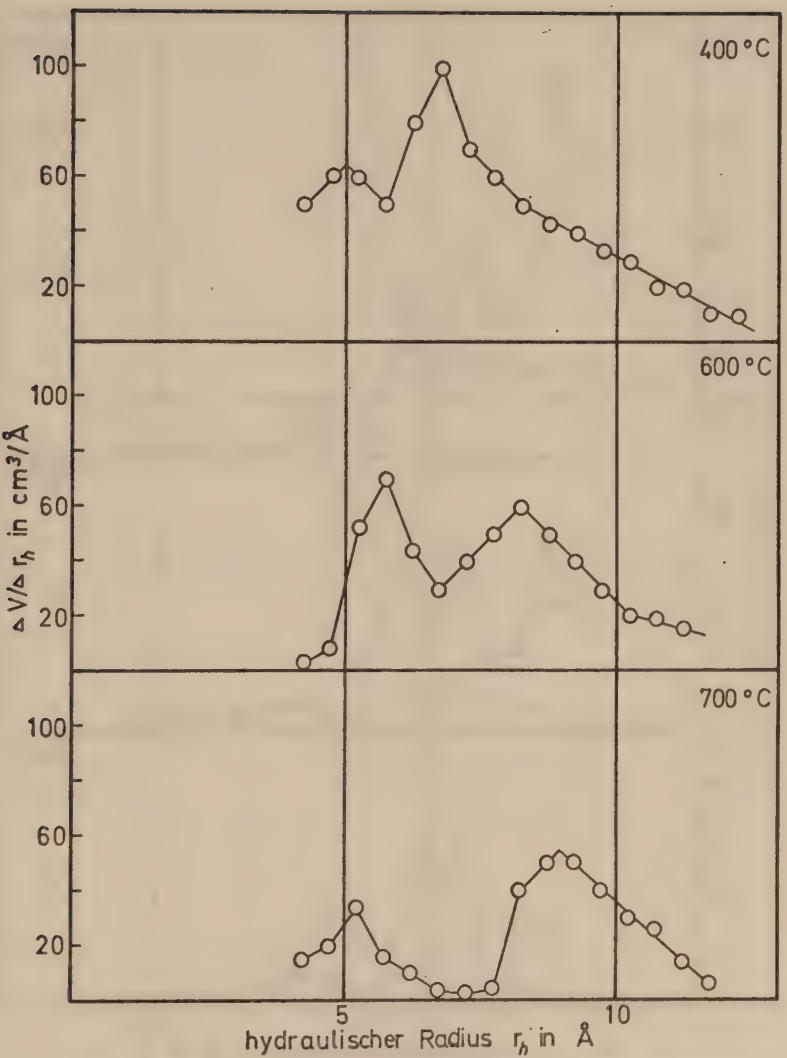


Abb. 11: Porenradienverteilung von ThO_2(1) für verschiedene Ausheiztemperaturen

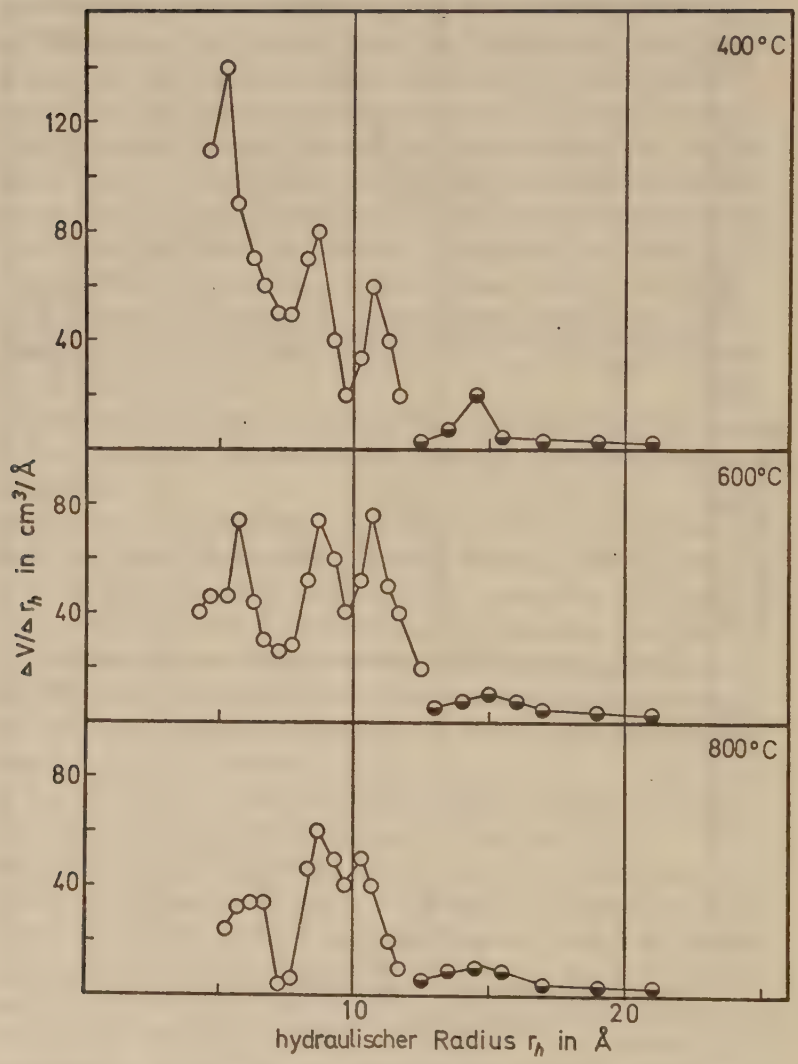


Abb. 12: Porenradienverteilung von ThO_2(2) für verschiedene Ausheiztemperaturen (○ MP-Methode, ◒ ML-Methode)

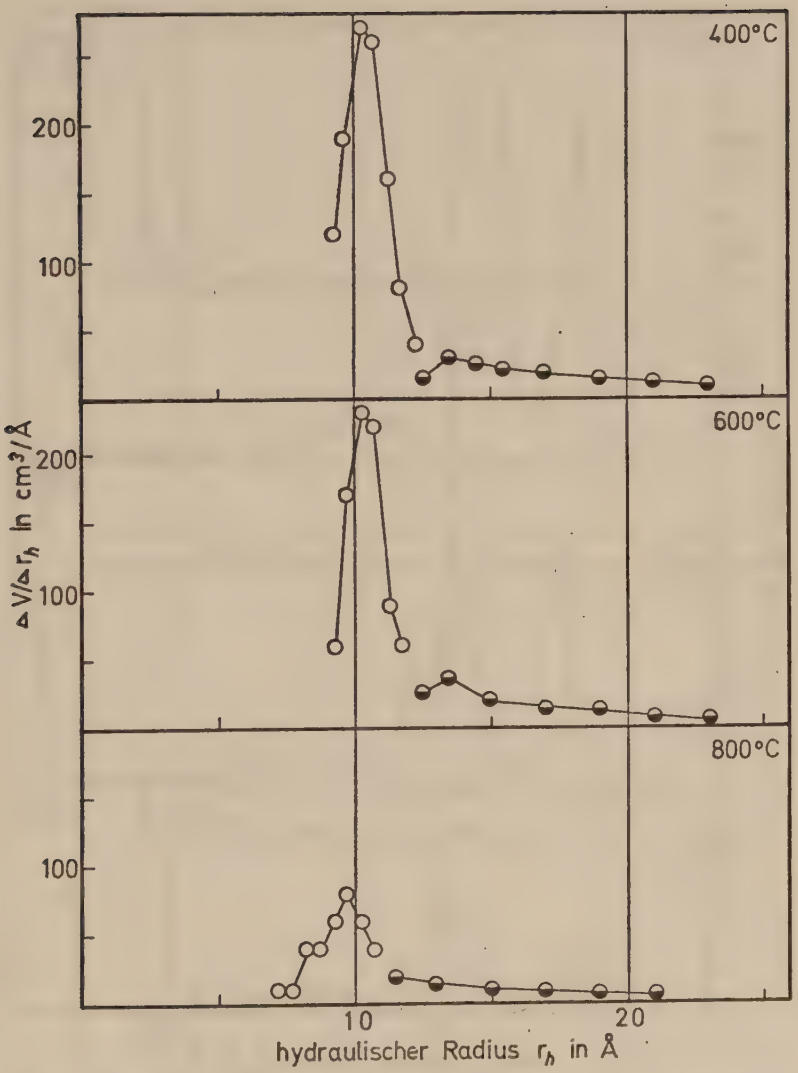


Abb. 13: Porenradienverteilung von ThO_2(3) für verschiedene Ausheiztemperaturen (○ MP-Methode, ◒ ML-Methode)

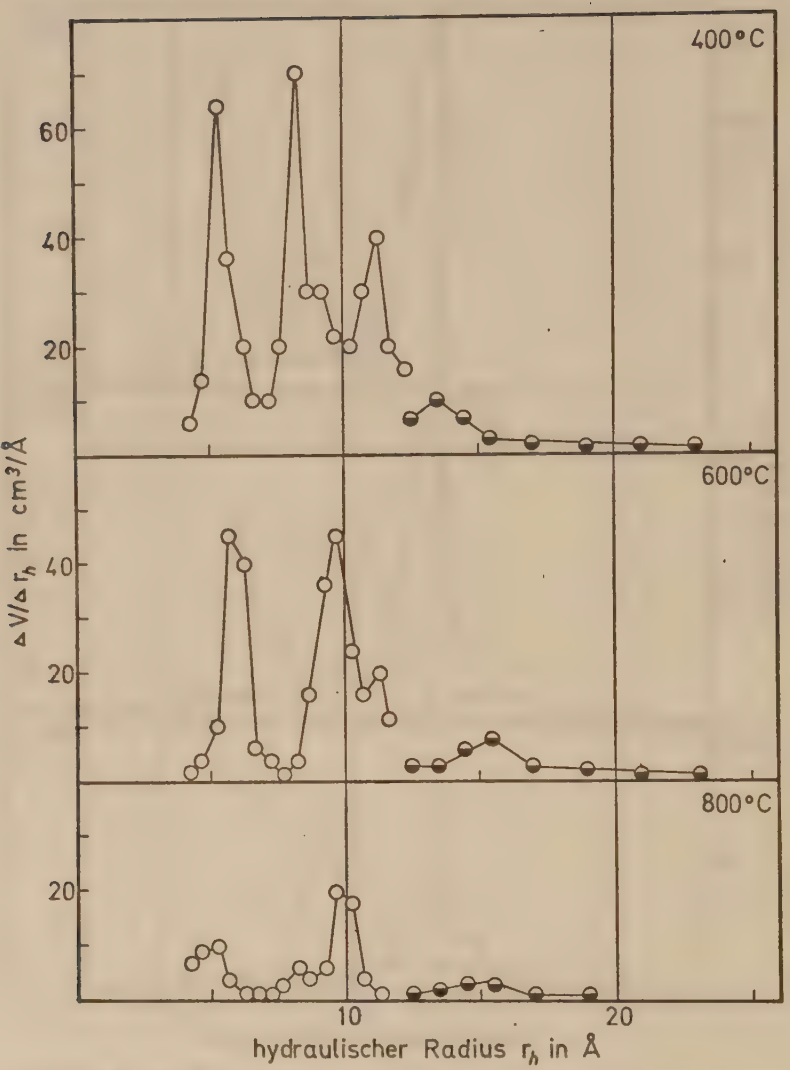


Abb. 14: Porenradienverteilung von ThO_2(4) für verschiedene Ausheiztemperaturen (○ MP-Methode, ◒ ML-Methode)

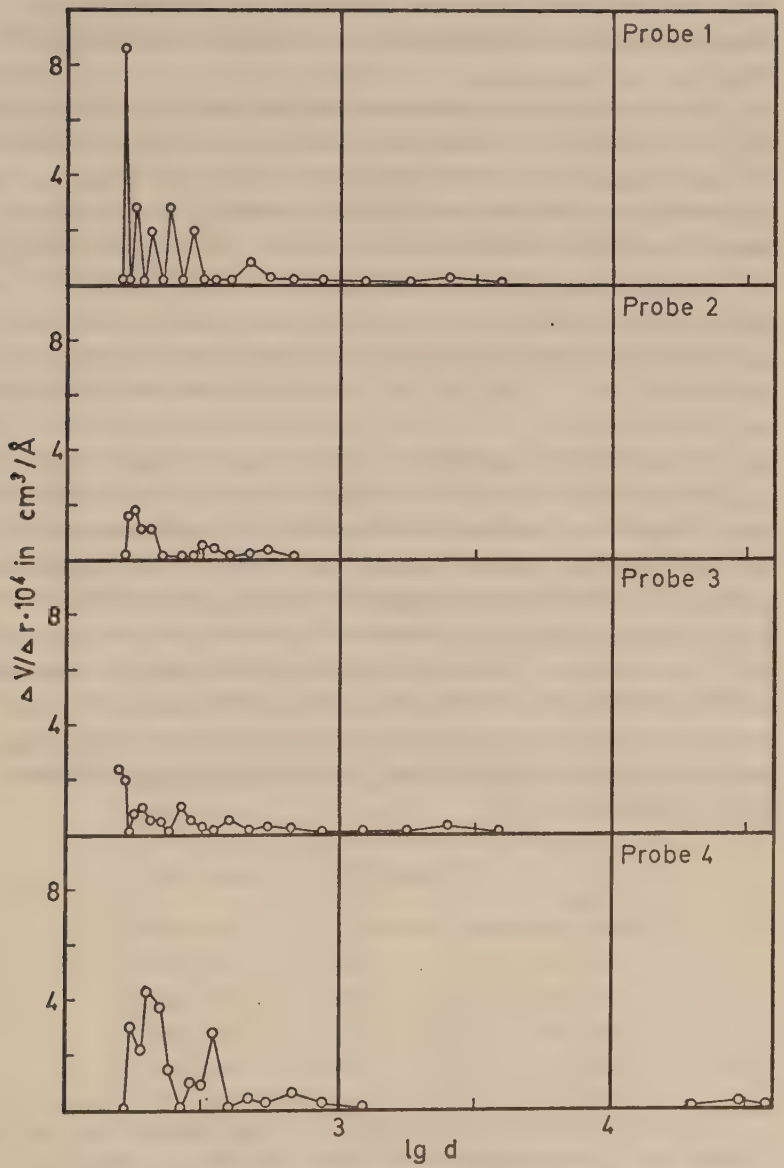


Abb. 15: Porenradienverteilung von ThO_2 nach der Quecksilberdruckmethode ($T_a = 400^{\circ}C$)

ThO_2(3) besitzt keine Mikroporen. Bei der Gruppe der engeren Poren zeigt sich eine Abnahme des Radius und des Maximums mit T_a. Die weiteren Poren nehmen wiederum mit steigender Ausheiztemperatur ab.
ThO_2(4) zeigt bei allen Ausheiztemperaturen sowohl eine Mikro- als auch eine Mesoporenstruktur. Mit steigendem T_a nehmen alle Maxima ab. Die Beiträge der weiteren Poren nehmen auch hier ab.
Das Abnehmen der Beiträge der weiteren Poren und die relativ geringe Änderung der engeren Poren bei ThO_2(2), ThO_2(3) und ThO_2(4) bewirken nur ein leichtes Ansteigen der C-Konstanten (Tab. 1).

Ferner wurden die ThO_2-Proben bezüglich ihrer Makroporenstruktur mittels der Quecksilberporosimetrie untersucht. Dabei wurde im Druckbereich von 1 - 1000 atm ein Bereich des Porenradius von 75 - 40 000 Å erfaßt.
Abb. 15 zeigt die so erhaltenen Porenradienverteilungen. Man sieht, daß im Bereich von r = 80 - 500 Å noch Anteile von Makroporen vorhanden sind, deren Maxima jedoch wesentlich kleiner sind als die der Beitäge der Mikroporen und auch kleiner als die der Mesoporen. Die erfaßten Porenvolumina betragen bei ThO_2(1) 0,094 cm^3/g, ThO_2(2) 0,015 cm^3/g, ThO_2(3) 0,091 cm^3/g und bei ThO_2(4) 0,248 cm^3/g. Da es sich um pulverförmige Adsorbentien handelt, muß man annehmen, daß bei dieser Methode auch Volumenbeiträge des Raums zwischen den Pulverteilchen der Adsorbentien erfaßt werden, so daß ein dirkter Vergleich mit den Ergebnissen der Adsorptionsmethode nicht möglich ist.

3.1.5 Bestimmung der Teilchengröße von Thoriumoxid

Die Teilchengröße wurde nach den drei beschriebenen Methoden bestimmt (s.S. 21). Dabei wurde bei der Adsorptionsmethode die gemessene BET-Oberfläche der ThO_2-Proben (T_a = 400 °C) und die Dichte des ThO_2 ϱ = 9,86 g/cm^3 verwendet.
Zur Bestimmung von l nach Gl. 20 wurde W aus den Röntgenstrukturanalysen der ThO_2-Proben erhalten und w aus der Vergleichsmessung mit ThO_2(5), das mit einer gemessenen Oberfläche von weniger als 5 m^2/g und somit nach Gl. 19 mit $l > 1200$ Å der Bedingung $l > 1000$ Å genügte. Es wurde die Jones-Korrektur angewendet, bei der ω aus der graphischen Darstellung von $\omega/W = f(w/W)$ berechnet werden kann (48).
Für die EM-Aufnahmen wurde eine Fraktion von leichten Teilchen aus einer Aufschlämmung des ThO_2 in Wasser absedimentiert und dann auf den Aufnahmeschirm des Elektronenmikroskops gebracht. Die Aufnahmen wurden mit einer Vergrößerung von 1 : 450 000 durchgeführt. Die Größe der Teilchen konnte auf den Aufnahmen an deutlich sichtbaren einzelnen Teilchen und an Teilchen, die den Rand von Anhäufungen bildeten, ausgemessen werden. Die Teilchen hatten unregelmäßige eckige Gestalt.
Die verschiedenen Teilchengrößen sind in Tab. 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10: Teilchengröße l aus Adsorptionsmessungen (BET), Röntgendiagrammen (RS) und elektronenmikroskopischen Aufnahmen (EM) (T_a = 400 °C)

Adsorbens	Teilchengröße l (Å) nach		
	BET	RS	EM
ThO_2(1)	95	51	50 - 60
ThO_2(2)	90	55	50 - 60
ThO_2(3)	91	52	50 - 60
ThO_2(4)	176	55	50 - 60

Die aus den Röntgendiagrammen und den EM-Aufnahmen gewonnenen Teilchengrößen l geben die Größe der Primärteilchen an und stimmen gut überein. Von den durch BET-Messungen erhaltenen Größen weichen sie erheblich ab, auch wenn man die Fehlergrenzen von

10% berücksichtigt.

Schätzt man die Oberfläche der Primärteilchen mit l = 50 - 60 Å ab, so erhält man einen Wert von S_T = 124 - 103 m^2/g, so daß $S_T > S_{BET}$ gilt. Daraus kann man schließen, daß durch Aggregation von Primärteilchen gebildete, größere Teilchen vorliegen. Bei der Aggregation verschwinden dann Teile der Oberfläche S_T und es resultiert daraus die Oberfläche S_{BET}. Dieser Effekt ist bei ThO_2(4) am größten, während er bei den anderen ThO_2-Proben gleich ist.

3.2 Dynamisches Verhalten der adsorbierten Phase an Thoriumoxid

3.2.1 Die Thermodynamik der Adsorption an Thoriumoxid

3.2.1.1 Theoretische Grundlagen

Aus der thermodynamischen Beschreibung von Adsorptionssystemen (27,57,58) erhält man als Adsorptionsgrößen die Adsorptionswärmen und die Adsorptionsentropien. Diese Größen lassen sich aus Adsorptionsisothermen berechnen und somit experimentell ermitteln. Besteht die Möglichkeit diese Größen auch mit Hilfe der statistischen Thermodynamik für bestimmte Adsorptionsmodelle zu berechnen, so gibt ein Vergleich von theoretisch und experimentell ermittelten Werten Aufschluß über den dynamischen Zustand des Adsorbats.

Nach den Gibbsschen Fundamentalgleichungen (59) gilt für ein System, das aus n Molen des Adsorbens und n_a Molen des Adsorbats gebildet werde und das die innere Energie U, die Entropie S und das Volumen V habe,

$$dG = - SdT + Vdp + \mu dn + \mu_a dn_a \,. \qquad (22)$$

G ist die freie Enthalpie, für die G = U - TS + pV gilt, und die μ sind die entsprechenden chemischen Potentiale. Befindet sich die Adsorptionsphase mit der Gasphase im Gleichgewicht, so müssen die chemischen Potentiale des Adsorptivs in beiden Phasen gleich sein und gleich bleiben, d.h. $d\mu_a = d\mu_g$. Für das Adsorptiv in der Gasphase gilt

$$d\mu_g = - s_g dT + v_g dp \,, \qquad (23)$$

und für das Adsorbat erhält man

$$d\mu_a = - \bar{s}_a dT + \bar{v}_a dp + (\partial\mu_a/\partial c_a)_{p,T} dc_a \,, \qquad (24)$$

wenn man das totale Differential von $\mu_a = \mu_a(T,p,c_a)$ bildet und mit Gl. 22 vergleicht, da

$$\mu_a = (\partial G/\partial n_a)_{p,T,n} \qquad (25)$$

ist.

Hierin bedeuten die kleinen Buchstaben die molaren Größen, $\dot{s}$ bzw. $\dot{v}$ die partiellen molaren Größen von S und V und c_a die Oberflächenkonzentration des Adsorptivs.
Für konstante Belegung erhält man aus $d\mu_a = d\mu_g$

$$(\partial p/\partial T)_{c_a} = (s_g - \dot{s}_a)(v_g - \dot{v}_a) \qquad (26)$$

und daraus unter der Annahme, daß das ideale Gasgesetz und $\dot{v}_a \ll v_g$ gilt

$$(\partial \ln p/\partial T)_{c_a} = (s_g - \dot{s}_a)/RT \; . \qquad (27)$$

Da beide Phasen im Gleichgewicht stehen, folgt daraus

$$(\partial \ln p/\partial T)_{c_a} = (h_g - \dot{h}_a)/RT^2 = q_{st}/RT^2. \qquad (28)$$

Die Differenz aus der molaren Enthalpie des Adsorptivs und der partiellen molaren Enthalpie des Adsorbats $h_g - \dot{h}_a$ wird als isostere Adsorptionswärme q_{st} bezeichnet (57,58).
Bei der Betrachtung der Entropie der Adsorptionsphase ist es sinnvoll, die integralen Größen zugrunde zu legen, da sich diese mit Hilfe der statistischen Thermodynamik berechnen lassen.
Für das zweidimensionale Adsorbat gilt für die innere Energie $U = U(S,V,S_A,n_a)$

$$dU_a = TdS_a - pdV_a - \phi dS_A + \mu_a dn_a \; , \qquad (29)$$

wobei S_A die Oberfläche des Adsorbens und ϕ den Oberflächendruck (Spreitungsdruck) des Adsorbats bedeuten. Bildet man das Differential der Eulergleichung (59)

$$U_a = TS_a - pV_a - \phi S_A + \mu_a n_a \qquad (30)$$

und setzt es in Gl. 29 ein, erhält man

$$d\mu_a = s_a dT + v_a dp + (S_A/n_a)d\phi \; . \qquad (31)$$

Mit den gleichen Voraussetzungen wie oben erhält man aus der Gleichgewichtsbedingung bei konstantem ϕ :

$$(\partial \ln p/\partial T)_{\phi} = (s_g - s_a)/RT = \Delta S^{ads}/RT \; . \qquad (32)$$

ΔS^{ads} ist die integrale Entropie der Adsorption pro Mol des Adsorptivs.

Der Spreitungsdruck ϕ ist durch die Gibbssche Gleichung gegeben:

$$\phi = RT \int_0^p c_a \, d \ln p \; . \qquad (33)$$

Eine Umformung ergibt eine experimentell zugänglichere Form:

$$\phi = \frac{RT}{NA} \cdot 10^{16} \int_0^p \theta \, d \ln p = \text{const} \int_0^p (\theta/p) dp. \qquad (34)$$

A ist der Platzbedarf eines Adsorptivmoleküls und θ der Belegungsgrad.

Die integrale Entropie läßt sich auch mit Hilfe der statistischen Thermodynamik berechnen (61). Die Entropieänderung ΔS_s^{ads} eines Adsorptivs beim Übergang von einem Standardzustand der Gasphase nach einem Standardzustand der Adsorptionsphase ist gegeben als Summe der Entropieänderungen der Translation und Rotation und einer zusätzlichen Entropie aufgrund der Schwingung der Adsorbatmoleküle relativ zur Oberfläche des Adsorbens:

$$\Delta S_s^{ads} = \Delta S_s^{tr} + \Delta S^{rot} + {}_a S^{vib} \quad (\text{cal/mol}). \qquad (35)$$

Dabei ist angenommen, daß sich die inneren Schwingungen der Adsorptivmoleküle bei der Adsorption nicht ändern und deshalb eine diesbezügliche Entropieänderung nicht auftritt (60). Als Standardzustand der Gasphase wird der Zustand bei 760 Torr und der Temperatur T betrachtet, während der Standardzustand der Adsorptionsphase durch die Standardbelegung θ_s und die Temperatur T charakterisiert ist.

Nach de Boer wird der Standardzustand eines zweidimensionalen Gases so angenommen, daß die Moleküle dort bei 0°C den gleichen mittleren Abstand haben wie die Moleküle eines dreidimensionalen Gases im Normalzustand (0°C, 760 Torr). Dies führt zu einem Standardplatzbedarf A_s eines adsorbierten Moleküls, der gegeben ist durch

$$A_s = 4{,}08 \cdot T \quad (\text{Å}^2/\text{Molekül}) \qquad (36)$$

und zu einer Standardbelegung von

$$\theta_s = A_m/A_s = A_m/4{,}08\,T\,. \qquad (37)$$

Für den lokalisierten adsorbierten Film kann der Standardzustand nicht auf die gleiche Weise definiert werden, da sich der Abstand der adsorbierten Moleküle nicht frei einstellen kann, sondern durch den Abstand der Adsorptionszentren bestimmt wird. Man wählt hier $\theta_s = 0{,}5$ (58).

Die Entropie von jeder Phase ist durch folgende Formel der statistischen Thermodynamik gegeben:

$$S = R \ln Q + RT(\partial \ln Q/\partial T)_{n,V} \qquad (38)$$

wobei Q die Molekülzustandssumme ist (61). Setzt man die einzelnen Zustandssummen der Translation, Rotation und Vibration in Gl. 38 ein, so erhält man die entsprechenden Entropien.
Bei der mobilen Adsorption verlieren die Moleküle einen Freiheitsgrad der Translation, bei der immobilen, lokalisierten Adsorption alle drei. Man erhält für die integrale Standardentropieänderung der Translation bei mobiler Adsorption die Sackur- Tetrode-Gleichung (58):

$${}_gS_s^{tr} - {}_aS_s^{tr} = -\Delta S_s^{tr} = \frac{R}{2} \ln M + \frac{R}{2} \ln T + 2{,}3\,. \qquad (39)$$

Bei der lokalisierten Adsorption ist die Entropieänderung der Translation gegeben durch den Verlust der gesamten Translationsentropie des Gases (58):

$$-\Delta S_s^{tr} = {}_gS_s^{tr} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - 2{,}3\,. \qquad (40)$$

Die Entropie der Rotation ist gegeben durch (62)

$$S^{rot} = R\left[\ln \frac{1}{\pi\alpha} \left(\frac{8\pi^3 (I_A^a \cdot I_B^b \cdot \cdots\cdots I_G^g)^{1/m} \cdot kT}{h^2} \right) m/2 + \frac{m}{2}\right]. \qquad (41)$$

$I_A, I_B, \cdots\cdots, I_G$ sind die Trägheitsmomente, m die Zahl der unabhängigen Rotationsmöglichkeiten und α der Symmetriefaktor. Ferner gilt $a + b + \cdots\cdots + g = m$.
Die Schwingung des adsorbierten Moleküls relativ zur Oberfläche des Adsorbens trägt zur Entropie der Adsorption bei. Ist die Ad-

sorption mobil, und nimmt man an, daß die Schwingung die eines harmonischen Oszillators mit einem Freiheitsgrad senkrecht zur Oberfläche ist, so ergibt sich der Entropiebeitrag der Schwingung durch

$$ {}_aS^{vib} = \frac{Nh\nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)T} - R \ln(1 - e^{-h\nu/kT}), \qquad (42) $$

wobei ν die Frequenz der Schwingung ist (58). Bei immobiler Adsorption kommen noch zwei Freiheitsgrade der Schwingung parallel zur Oberfläche hinzu. Eine begründete Annahme (58,63) ist, daß die drei Schwingungen nicht unabhängig voneinander sind, sondern eine Kopplung besteht und deshalb die drei Frequenzen gleich sind. Für die Entropie der Schwingung bei mobiler bzw. immobiler Adsorption ergibt sich somit der Zusammenhang

$$ {}_aS^{vib}_{loc} = 3\,{}_aS^{vib}_{mob} . \qquad (43) $$

Die Entropieänderung bei einer Belegung Θ erhält man aus der Standardentropieänderung bei mobiler Adsorption wie folgt (58):

$$ \Delta S^{ads} = \Delta S^{ads}_s - R \ln \left(\frac{\Theta}{1-\Theta} \Big/ \frac{\Theta_s}{1-\Theta_s} \right) . \qquad (44) $$

Der zweite Term auf der rechten Seite dieser Gleichung ist der Beitrag der Kongregationsentropie, die berücksichtigt werden muß. Bei der immobilen Adsorption liefert die Konfigurationsentropie einen Beitrag und es ergibt sich (58):

$$ \Delta S^{ads} = \Delta S^{ads}_s - R \left(\ln \frac{\Theta}{\Theta_s} + \frac{1-\Theta}{\Theta} \ln (1-\Theta) - \frac{1-\Theta_s}{\Theta_s} \ln (1-\Theta_s) \right) \qquad (45) $$

3.2.1.2 Adsorptionsisothermen an Thoriumoxid

Da sowohl die Adsorptionswärme q_{st} als auch die Adsorptionsentropie $\triangle S^{ads}$ aus der Temperaturabhängigkeit des Drucks berechnet wird, wurden Adsorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Es wurde die Adsorption von Wasser, 2-Hexanol und von vier Hexenen an ThO_2(1) im Temperaturbereich von 75 °C bis 150 °C untersucht.

Die H_2O-Adsorption an ThO_2 ist sehr komplex und wurde ausgiebig von Fuller u.a. (9-11,50,52) bei 25 °C untersucht. Danach wird H_2O an der wasserfreien ThO_2-Oberfläche, die man mit T_a = 1000°C erhält (52), irreversibel gebunden und zwar in einer Menge, die drei chemisorbierten Schichten äquivalent ist. Die erste Schicht ist dissoziativ chemisorbiert in Form von OH-Gruppen, während die weiteren Schichten molekular gebunden werden. Bei dieser Art von gebundenem Wasser wird angenommen, daß sie immobil und assoziativ adsorbiert wird.

Die Bildung der OH-Schicht ist ein schneller Prozess, während die darauf folgende Hydratation bei der untersuchten Adsorptionstemperatur (25°C) langsam vorsichgeht und zwar so, daß H_2O zuerst physisorbiert wird und erst dann langsam in einen fester gebundenen Zustand übergeht (52). Die maximal irreversibel gebundene Menge H_2O wird erst nach dem Durchlaufen mehrerer Adsorptions-Desorptions-Zyklen nach mehreren Monaten erreicht (52). An dieser irreversibel gebundenen Menge kann dann weiteres Wasser reversibel gebunden werden. Die Adsorption von H_2O an ThO_2 wurde hier bei wesentlich höheren Temperaturen untersucht. Wie man an den Adsorptionsisothermen in Abb. 16 sieht, verläuft auch hier die Adsorption von H_2O an ThO_2 irreversibel. Nach der Desorption erfolgt die Readsorption reversibel, so daß der irreversibel gebundene Anteil H_2O die maximal irreversibel gebundene Menge H_2O bei diesen Adsorptionstemperaturen darstellt. Dies zeigt auch die Reproduzierbarkeit der Isobare (p = 0) in Abb. 18.

Bei der Vorbehandlung der ThO_2-Proben, d.h. beim Ausheizen bei 400 °C in der Apparatur, wird der molekular gebundene Teil des aus der Atmosphäre adsorbierten Wassers entfernt, während der dissoziativ gebundene Teil in Form von OH-Gruppen chemisorbiert

bleibt (9-11,50,52). Die Adsorption von Wasser an ThO_2 (wie auch der anderen Adsorbentien) erfolgt also an der hydroxylierten ThO_2-Oberfläche, und die irreversibel gebundene Wassermenge besteht aus molekular an der OH-Schicht adsorbiertem Wasser.
Ein analoges Verhalten zeigt die Adsorption von 2-Hexanol an ThO_2 im gleichen Temperaturbereich (75°C - 150°C). Die fallend konvexe Isobare des 2-Hexanols weist auf Monoschichtadsorption hin, während die fallend konkave Isobare des Wassers Mehrschichtadsorption anzeigt (Abb. 18). Das Verhalten der H_2O-Adsorption an ThO_2 stimmt somit mit den obigen Ausführungen überein.
Die Adsorption des 1-Hexens, cis-2-Hexens, trans-2-Hexens und des 2-Methyl-2-Pentens verläuft im untersuchten Temperaturbereich reversibel, wie die Adsorptionsisothermen in Abb. 19 - 22 zeigen. Es handelt sich also dabei um reine Physisorption.
Die Isothermen der Hexene sind als Θ-p-Diagramme dargestellt. Die dazu erforderliche Monoschichtmenge x_m der Adsorption ($\Theta = x/x_m$) wurde nach Gl. 4 bestimmt:

$$x_m = (S_{BET} \cdot M/N \cdot A_m) \cdot 10^{20} \ .$$

Dabei ist S_{BET} die mit N_2 gemessene BET-Oberfläche von ThO_2(1) (s.Tab. 2). Der Platzbedarf A_m wurde mit Gl. 6 berechnet, wobei die Konstante b aus dem kritischen Volumen V_k berechnet wurde: $b = \frac{1}{3}V_k$. Die kritischen Daten wurden Tabellen entnommen (21).
Da es sich bei dem ThO_2(1) um ein mikroporöses Adsorbens handelt, wurde versucht die Adsorptionsisothermen der Hexene durch die Dubinin-Radushkevich-Gleichung (DR-Gleichung) darzustellen (64). Bei Anwendbarkeit dieser Gleichung würde man lineare $lg\ x - lg^2 p_o/p$-Diagramme erhalten. Dies ist für alle untersuchten Hexene nicht der Fall, sondern man erhält fallend konkave $lg\ x - lg^2 p_o/p$-Kurven.
Ein Grund für die Nichtanwendbarkeit der DR-Gleichung kann in der Verwendung polarer Adsorbentien oder (und) Adsorptive liegen. Dies steht in Übereinstimmung mit den vorliegenden Versuchen, denn die Hexene sind polare Moleküle und die Th-O-Bindung ist vorwiegend ionisch (70%) (18). Dubinin teilt die mikroporösen Adsorbentien in zwei Gruppen ein, nämlich in die Adsorbentien des 1. und 2. Strukturtyps. Dem 1.Strukturtyp entsprechen Adsor-

bentien mit Poren, in denen das Adsorptionspotential bedeutend erhöht ist; dem 2.Strukturtyp entsprechen Adsorbentien mit Poren, in denen das Adsorptionspotential nicht so stark erhöht ist. Eine exakte Grenze zwischen den beiden Strukturtypen gibt Dubinin nicht an (64).

Entsprechend der Definition der Grenze zwischen Mikro- und Mesoporen beginnt die Erhöhung des Adsorptionspotentials U_o relativ zum Adsorptionspotential der ebenen Oberfläche U_{oo} bei Poren mit einem Durchmesser d_p von 30 Å. Diese Grenze ist jedoch relativ zum Moleküldurchmesser d zu betrachten.

N.S.Gurfein (56) hat die Erhöhung des Adsorptionspotentials in Poren mit molekularen Dimensionen für die nicht spezifische, mobile Adsorption (s.S. 73) in Abhängigkeit vom Verhältnis des Poren- zum Moleküldurchmesser d_p/d berechnet. Danach beginnt die Erhöhung von U_o bei $d_p/d = 6$ und erreicht mit $U_o = 4 \cdot U_{oo}$ ein Maximum bei $d_p/d = 1{,}1$. Damit ergibt sich als Definition der Mikroporosität eines Adsorptionssystems die Bedingung $d_p/d \leq 6$.

In Tab. 11 sind Molekülparameter von einigen untersuchten Adsorptiven zusammengestellt. Der mittlere Moleküldurchmesser d wurde nach Gl. 6 berechnet; der Durchmesser in Längsstreckung des Moleküls d_x und der Durchmesser normal zur Längsstreckung d_y wurden an Hand von Molekülmodellen (s.Abb. 31) abgeschätzt.

Tabelle 11: Molekülparameter einiger untersuchter Adsorptive in Å

Adsorptiv	d	d_x	d_y
1-Hexen	6,5	8,9	3,6
cis-2-Hexen	6,4	8,5	4,6
trans-2-Hexen	6,4	9,1	5,0
2-Methyl-2-Penten	6,4	7,6	4,8
n-Hexan	7,0	8,7	3,6
Benzol	6,4	6,8	3,6
2-Hexanol	7,0	8,7	5,2
Wasser	2,9	2,6	1,8

In Tab. 12 ist das Verhältnis d_p/d für diese Adsorptive und $ThO_2(1)$ bzw. $ThO_2(4)$ zusammengefaßt (s.Abb. 11 u. 14).

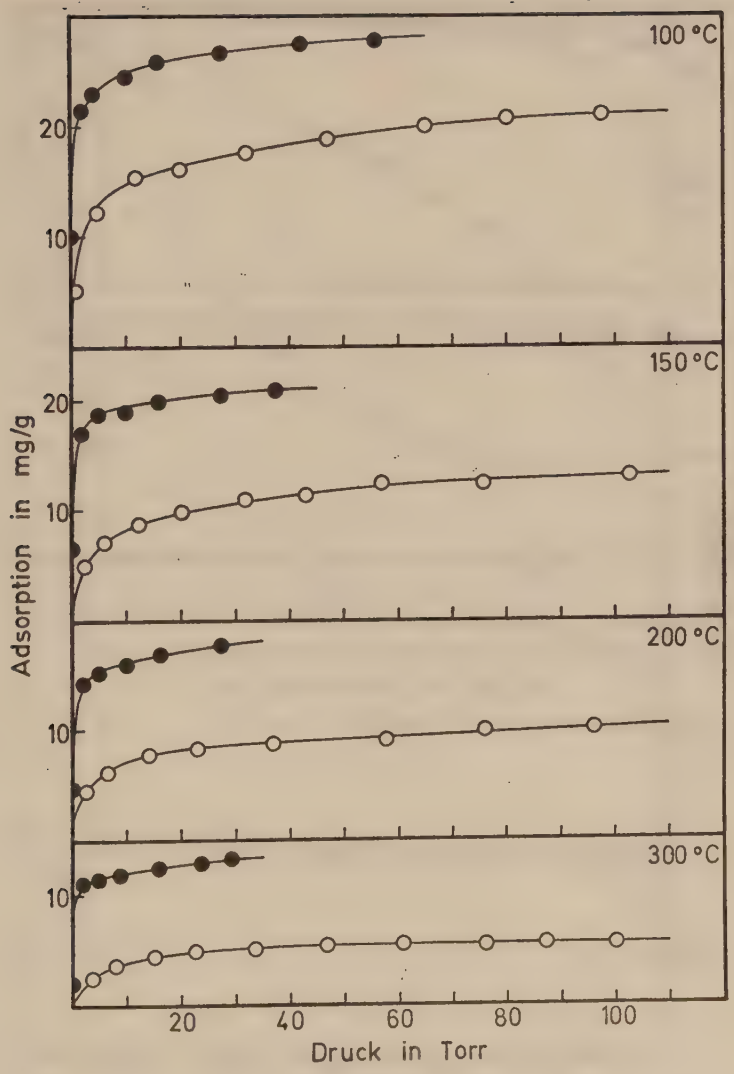


Abb. 16: Adsorption von H_2O an ThO_2(1) bei verschiedenen Temperaturen (○ Adsorption, ● Desorption)

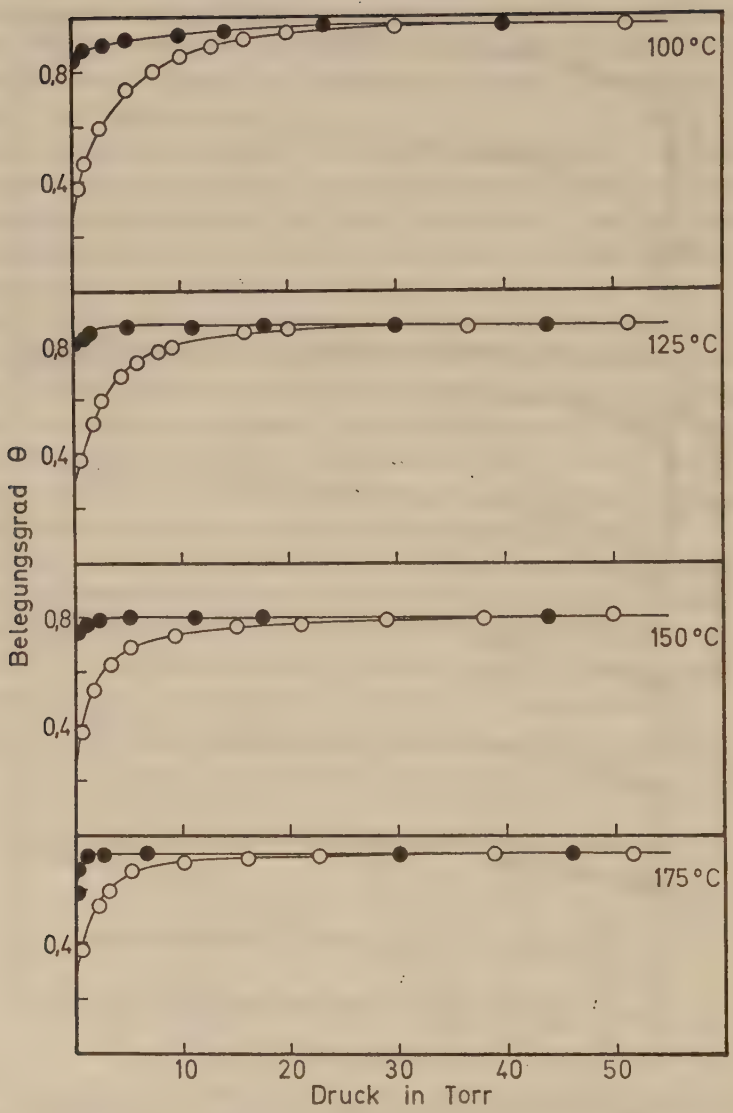


Abb. 17: Adsorption von 2-Hexanol an ThO_2(1) bei verschiedenen Temperaturen (○ Adsorption, ● Desorption)

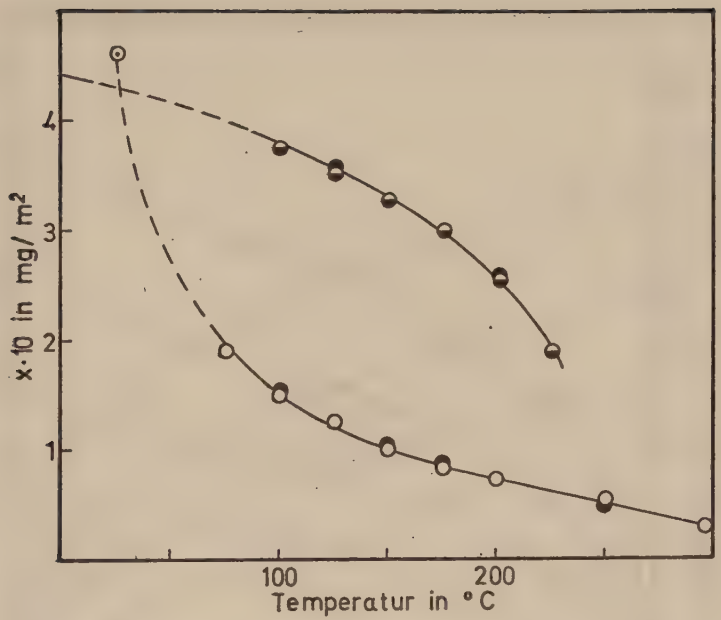


Abb. 18: Irreversible Adsorption (p=0) von H_2O (○) und 2-Hexanol (◒) an ThO_2(1)
(⊙ nach H.F.Holmes (10), ● Reproduktion)

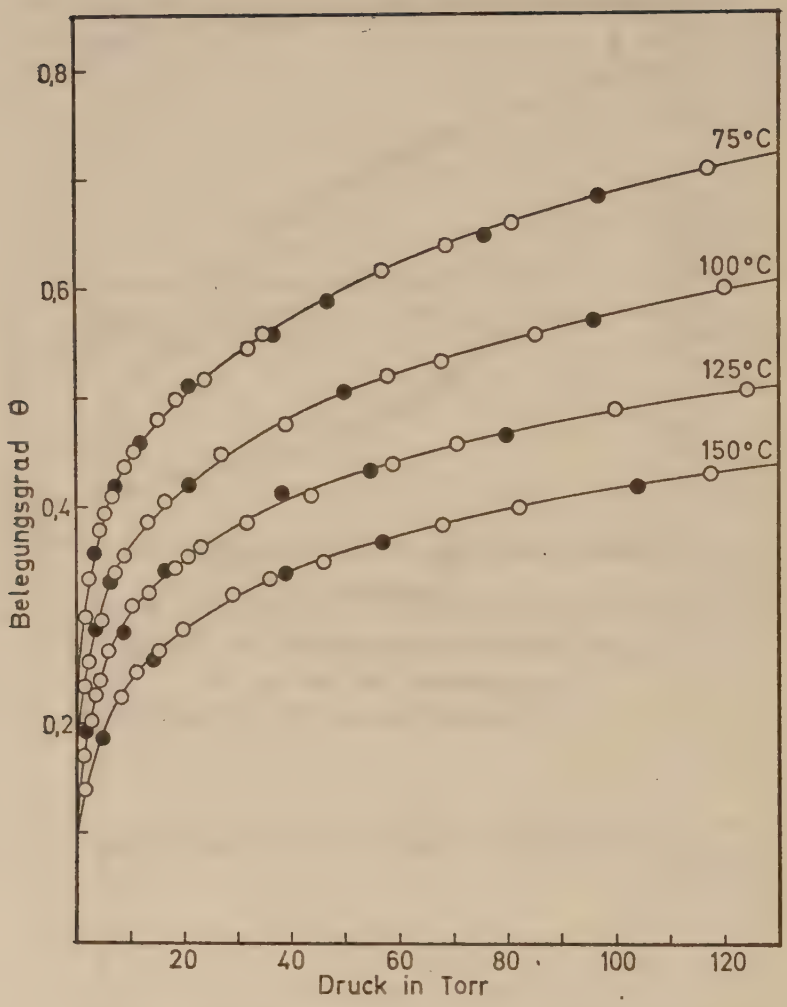


Abb. 19: Adsorption von 1-Hexen an ThO_2(1) bei verschiedenen Temperaturen (○ Adsorption, ● Desorption)

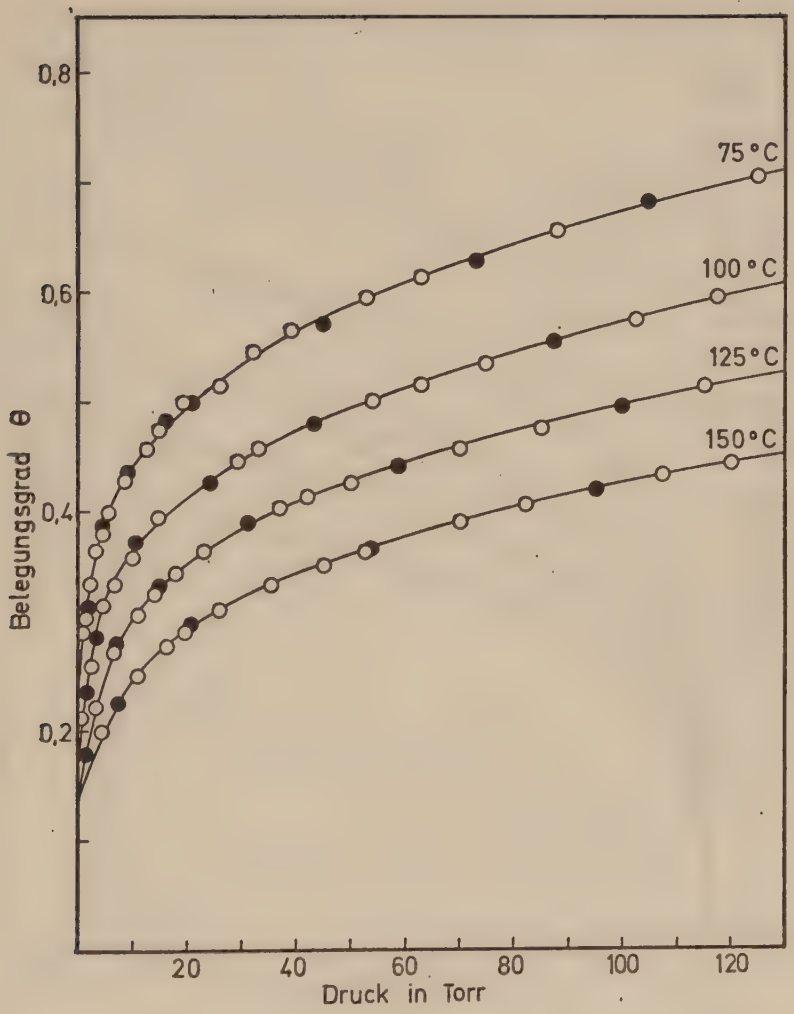


Abb. 20: Adsorption von cis-2-Hexen an ThO_2(1) bei verschiedenen Temperaturen (○ Adsorption, ● Desorption)

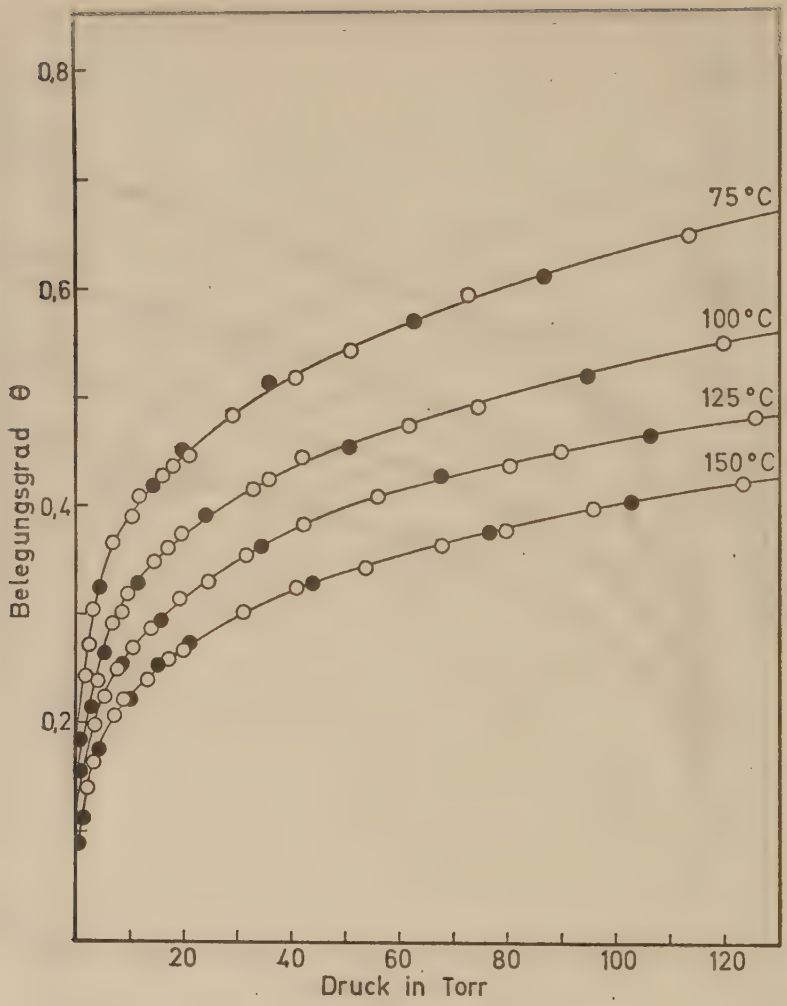


Abb. 21: Adsorption von trans-2-Hexen an ThO_2(1) bei verschiedenen Temperaturen (○ Adsorption, ● Desorption)

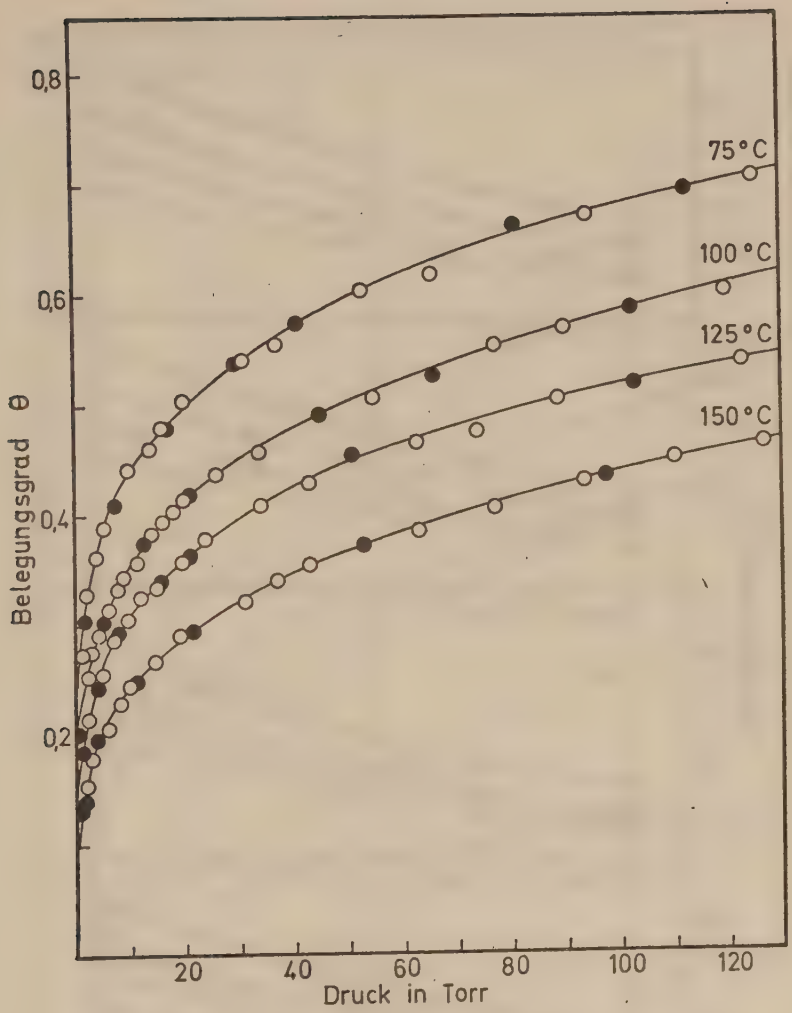


Abb. 22: Adsorption von 2-Methyl-2-Penten an ThO_2(1) bei verschiedenen Temperaturen (O Adsorption, ● Desorption)

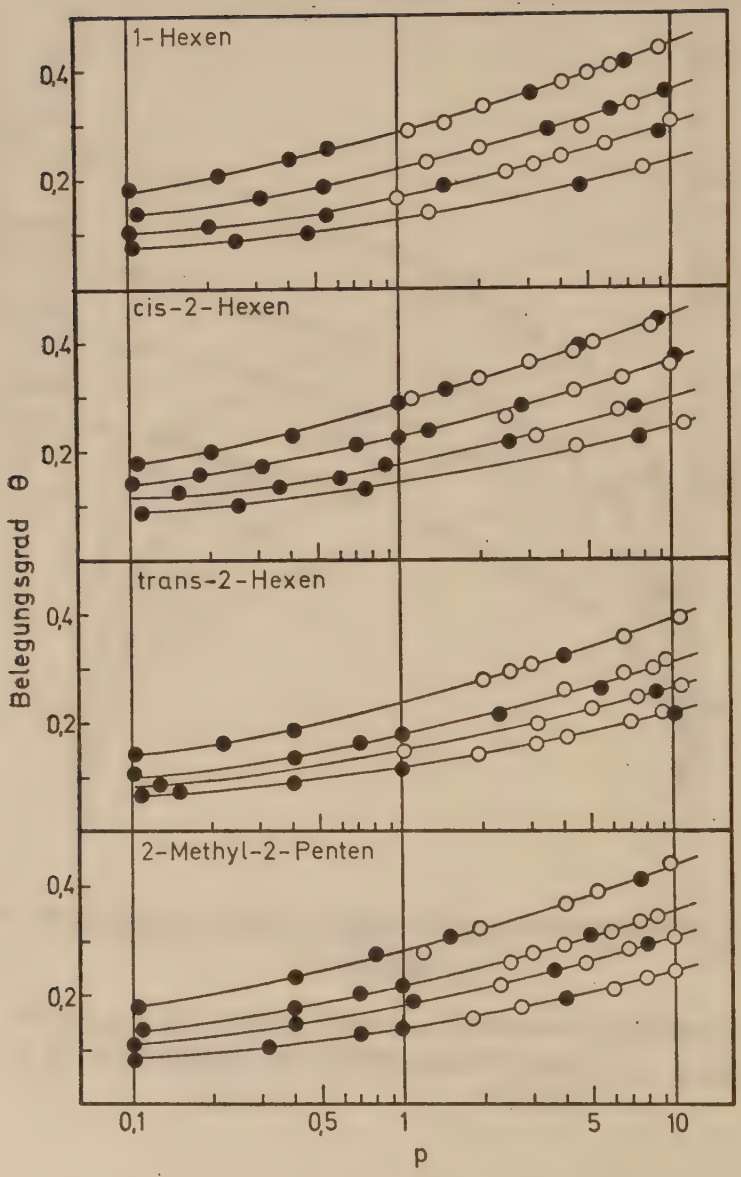


Abb. 23: Adsorption der Hexene an ThO_2(1) im Bereich von 0,1 bis 10 Torr (O Adsorption, ● Desorption) (Temperaturen wie in Abb. 19 - 22)

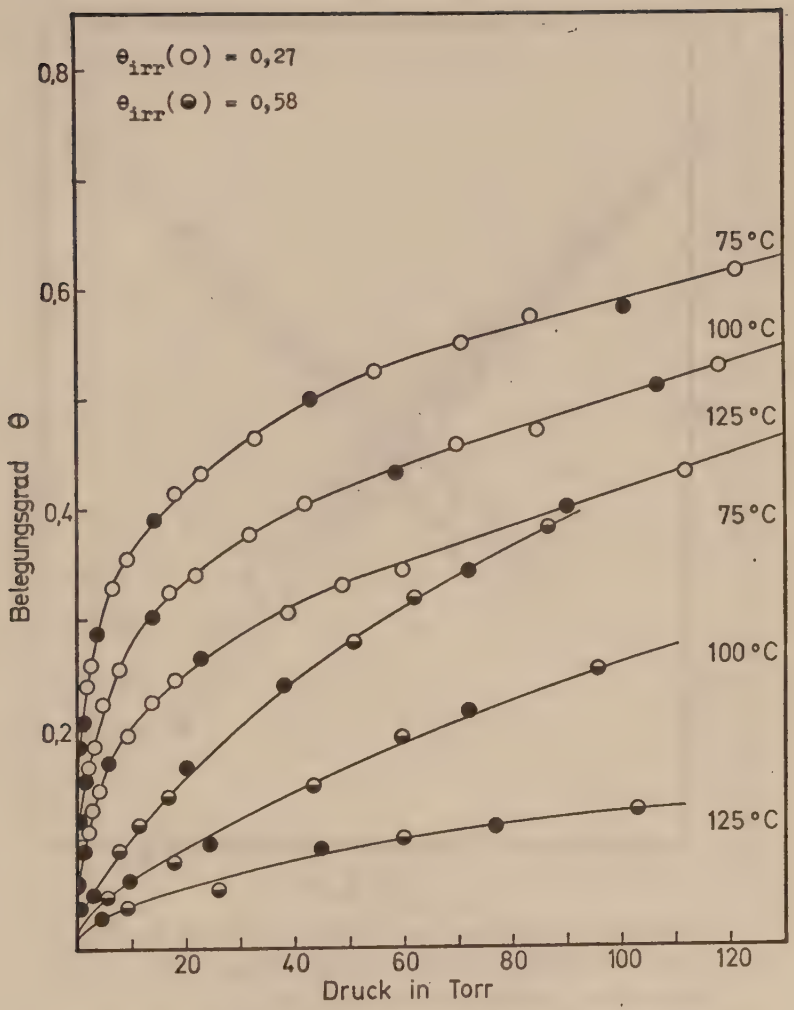


Abb. 24: Adsorption von 1-Hexen an ThO_2(1) bei verschiedenen Temperaturen und bei Präadsorption von H_2O (○) und 2-Hexanol (◒)(● Desorption)

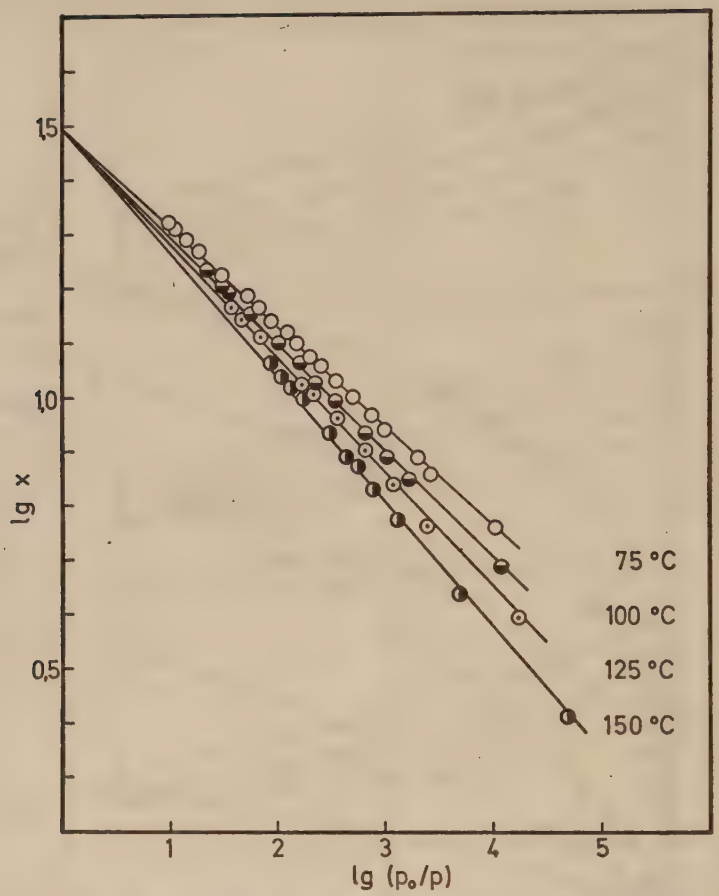


Abb. 25: Darstellung der 1-Hexen-Adsorption an ThO_2(1) nach der Freundlich-Isotherme

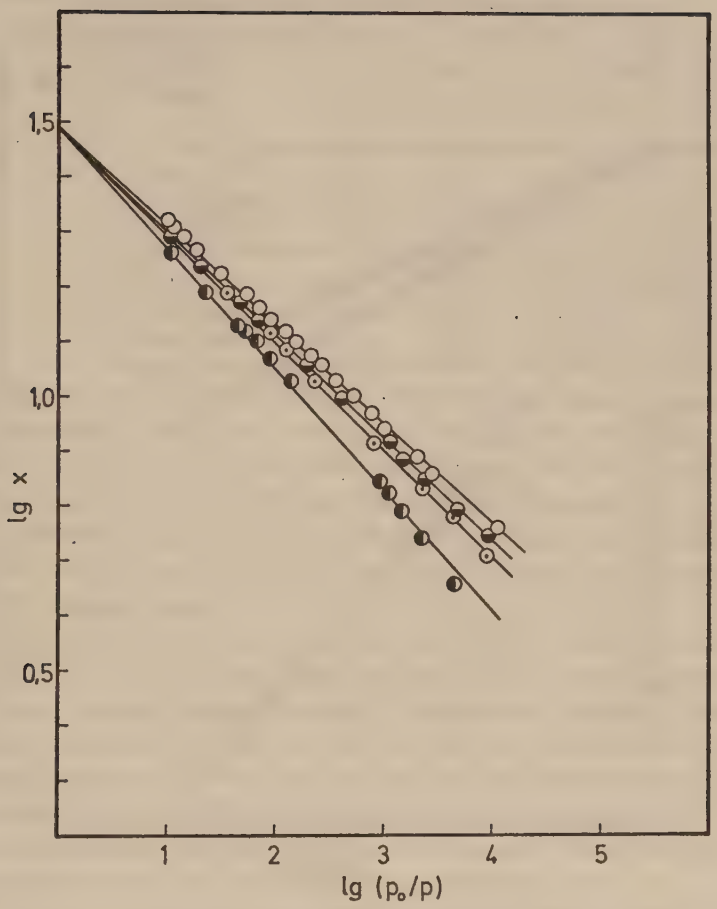


Abb. 26: Darstellung der Hexen-Adsorption an ThO_2(1) Nach der Freundlich-Isotherme (○ 1-Hexen, ◒ cis-2-Hexen, ◐ trans-2-Hexen, ⊙ 2-Methyl-2-Penten) bei 75°C

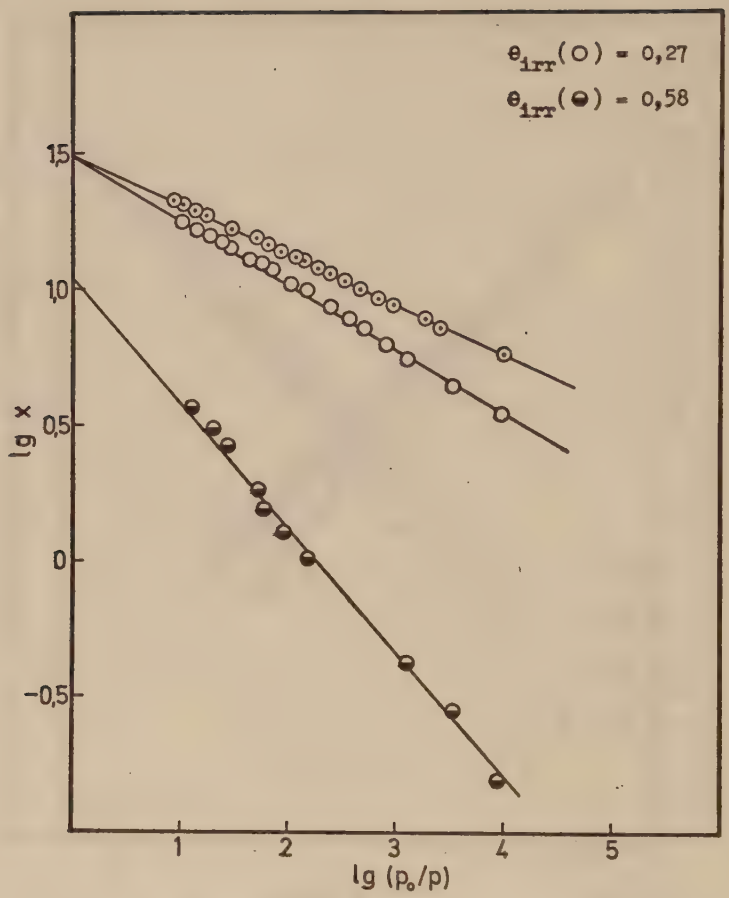


Abb. 27: Darstellung der 1-Hexen-Adsorption an ThO_2(1) nach der Freundlich-Isotherme bei Präadsorption von H_2O (○) und 2-Hexanol (◒) (⊙ Keine Präadsorption) bei 75°C

Tabelle 12: Das Verhältnis d_p/d für $ThO_2(1)$ und $ThO_2(4)$ und einige Adsorptive

Adsorptiv	$ThO_2(1)$		$ThO_2(4)$	
	d_p = 20 Å	27 Å	21 Å	33 Å
1-Hexen	3,1	4,2	3,2	5,1
cis-2-Hexen	3,1	4,2	3,3	5,1
trans-2-Hexen	3,1	4,2	3,3	5,1
2-Methyl-2-Penten	3,1	4,2	3,3	5,1
n-Hexan	2,8	3,8	2,9	4,6
Benzol	3,1	4,2	3,3	5,2
2-Hexanol	2,9	3,9	3,0	4,7
Wasser	6,9	9,3	7,2	11,4

Tabelle 12 zeigt, daß für die dort aufgeführten Porendurchmesser die Bedingung $d_p/d \leq 6$ für die Hexene, für n-Hexan, Benzol und 2-Hexanol erfüllt ist, für Wasser jedoch nicht. Für den Moleküldurchmesser d_x gilt das gleiche. Für den Moleküldurchmesser d_y wird die Bedingung $d_p/d \leq 6$ nur für die kleineren Porendurchmesser von $ThO_2(1)$ bzw. $ThO_2(4)$ (20 bzw. 21 Å) erfüllt, für Wasser jedoch wiederum nicht.

Poren, für die $d_p/d < 2$ gilt, werden als Ultramikroporen bezeichnet (55). Für $d_p/d = 2$ gilt nach Gurfein (56) $U_o = 1{,}5 \cdot U_{oo}$. Dies könnte als Grenze zwischen 1. und 2. Strukturtyp angesehen werden. Die untersuchten ThO_2-Hexen-Systeme können somit nach Tab. 12 mit $2 < d_p/d < 6$ und $U_{oo} < U_o < 1{,}5 \cdot U_{oo}$ zu den Adsorptionssystemen des 2. Strukturtyps gezählt werden, was ein weiterer Grund für die Nichtanwendbarkeit der DR-Gleichung sein kann, da diese von Dubinin Adsorbentien des 1. Strukturtyps zugeschrieben wird.

Die Dubinin-Gleichung des 2. Strukturtyps zeigt eine lineare lg x-lg p_o/p-Abhängigkeit an. In Abb. 25 -27 sind die Isothermen der Hexene in solchen lg x-lg p_o/p-Darstellungen aufgezeichnet; sie zeigen die geforderte Linearität.

Lineare lg x-lg p_o/p-Diagramme stellen andererseits die Freundlich-Isotherme dar. Diese von Freundlich auf empirischem Weg gefundene Gleichung wurde später von Zeldowitch (65), Roginsky (66) und Halsey (67) aus der allgemeinen Isothermengleichung für eine heterogene Oberfläche (58),

$$\theta = \int \phi(U_o)\psi(p,U_o)dU_o \,, \qquad (46)$$

durch die Wahl einer exponentiellen Energieverteilungsfunktion der Form $\phi(U_o) = (1/U_o')\cdot e^{-U_o/U_o'}$ und der Langmuir-Gleichung für $\psi(p,U_o)$ in der Form

$$\lg \theta = K\cdot \lg \frac{p}{p_o} \qquad (47)$$

erhalten, wobei U_o' die mittlere Adsorptionsenergie bedeutet. Formt man Gl. 47 um in

$$\lg x = \lg x_m - K\cdot \lg (p_o/p), \qquad (48)$$

so ergibt sich aus dem Ordinatenabschnitt in Abb. 25 - 27 die Monoschichtmenge x_m. Daß es sich um die Monoschichtmenge handelt, zeigt auch die Adsorption von 1-Hexen an ThO_2(1) bei Präadsorption von H_2O und 2-Hexanol.

Die Vorbelegung mit den irreversiblen Anteilen der Adsorption wurde für H_2O bei 150 °C und für 2-Hexanol bei 175 °C vorgenommen. Das ergab für H_2O einen Belegungsgrad von $\theta = 0{,}34$ und für 2-Hexanol einen Belegungsgrad von $\theta = 0{,}66$ (s.Abb. 18). Die Adsorption von 1-Hexen an ThO_2(1) wurde dann bei T = 75 °C, 100 °C und 125°C untersucht und ist in Abb. 24 und 27 dargestellt.

Während die Vorbelegung mit H_2O die Monoschichtmenge nicht verändert, verkleinert die Präadsorption von 2-Hexanol die Monoschichtmenge des 1-Hexens an ThO_2(1). Diese beträgt dann nur mehr 34% der Monoschichtmenge der hexanolfreien ThO_2-Oberfläche. Vergleicht man dies mit dem Belegungsgrad von 2-Hexanol ($\theta = 0{,}66$), so sieht man, daß 1-Hexen bei 2-Hexanol-Vorbelegung nur an der freien Restoberfläche des ThO_2(1) adsorbiert wird.

Daß die Freundlichsche Adsorptionsisotherme die Monoschichtadsorption beschreibt, wurde schon von Halsey (68) betont.

Die Steigung K von Gl. 48 hängt von der Temperatur T, vom mittleren Adsorptionspotential des Adsorbens U_o' und von der Art des Adsorptivs (konstante B) ab: $K = - BT/U_o'$. An Abb. 27 sieht man, daß $U_o' = - BT/K$ für 1-Hexen durch die Präadsorption von H_2O und 2-Hexanol verkleinert wird. Dies wird im nächsten Abschnitt noch weiter diskutiert. Untersucht man U_o' für 1-Hexen an Hand von Abb. 25, so zeigt sich, daß sich U_o' mit steigender Temperatur nur schwach

ändert, nämlich von $U'_o = 1{,}89 \cdot 10^{-3}$ B bei T = 75 °C auf $U'_o = 1{,}86 \cdot 10^{-3}$ B bei T = 150 °C. Dies läßt auf eine hohe Anzahl starker Adsorptionszentren schließen, und erklärt auch, daß sich die Monoschichtmenge mit steigender Temperatur nicht ändert. Dieses Verhalten wurde auch von Hobson (69) bei der Adsorption von Stickstoff an Pyrexglas beobachtet.

In Tab. 13 sind die Monoschichtmengen x_m der untersuchten Hexene für ThO_2(1) nach Gl. 4, Gl. 7 und Gl. 48 zusammengefaßt.

Tabelle 13: Monoschichtmengen der Hexene für ThO_2(1): x_m nach Gl.4, x_m^{Fr} nach der Freundlich-Isotherme (Gl. 48, Abb. 26) und x_m^{BET} nach der BET-Methode (Gl. 7)

Adsorptiv	x_m	x_m^{Fr} (mg/g)	x_m^{BET}
1-Hexen	27,8	30	27,4
cis-2-Hexen	28,5	30	27,7
trans-2-Hexen	28,2	30	27,5
2-Methyl-2-Penten	28,4	30	27,7

Tab. 13 zeigt, daß sowohl die Freundlichgleichung als auch die BET-Gleichung mit der berechneten Monoschichtmenge vergleichbare Ergebnisse liefern.

Eine Adsorption gemäß der Freundlichgleichung wurde auch von Pearce und Alvarado (70) für das System H_2O-Thoriumoxidhydratgel und von Breysse (105) für das System CO-ThO_2 beobachtet.

3.2.1.3 Isostere Adsorptionswärme an Thoriumoxid

Die isostere Adsorptionswärme q_{st} ist definiert durch

$$q_{st} = - R \cdot (\partial \ln p / \partial \frac{1}{T})_{\theta} \quad . \qquad (28)$$

Aus der θ-p-Darstellung der Adsorptionsisothermen läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Drucks p bei konstanter Belegung θ direkt ablesen. Trägt man ln p gegen 1/T für verschiedene Belegungen auf, so kann man nach Gl. 28 die Adsorptionswärmen q_{st} für verschiedene θ berechnen und erhält so die Belegungsabhängigkeit von q_{st}.

Um thermodynamische Berechnungen mit Versuchsergebnissen ausführen zu können, muß sichergestellt sein, daß es sich dabei um Gleichgewichtswerte handelt. Der Adsorptionsprozess muß also reversibel verlaufen sein.

Dies ist bei der Adsorption von H_2O und 2-Hexanol an ThO_2(1) nicht der Fall (s.S. 52).

Untersucht man die reversible Readsorption nach Vorbelegung mit den irreversiblen Anteilen dieser beiden Adsorptive, so ist die daraus abgeleitete ln p - 1/T - Abhängigkeit nicht linear, was bedeutet, daß die Clausius-Clapeyron-Gleichung (Gl. 28) nicht anwendbar ist.

Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der Readsorption aufgrund der Temperaturabhängigkeit des irreversiblen Belegungsgrades (Abb. 18), auch bei Korrektur bezüglich der Größe der zugänglichen Oberfläche, energetisch unterschiedliche Oberflächen vorliegen.

Die Adsorption der Hexene verläuft reversibel und ist somit weiteren thermodynamischen Betrachtungen zugänglich. In Abb. 28 ist die ln p - 1/T - Abhängigkeit für 1-Hexen und in Abb. 29 die Belegungsabhängigkeit von q_{st} für alle untersuchten Hexene gezeigt.

Wie man sieht, liegen die q_{st}-θ-Kurven von 1-Hexen und cis-2-Hexen nahe beisammen, während diejenigen von 2-Methyl-2-Penten und von trans-2-Hexen niedriger liegen.

An Hand der in der Literatur (71 - 73) beschriebenen fünf Typen von q_{st}-θ-Kurven können die Effekte der Adsorptionskräfte und der Oberflächenheterogenität auf die Adsorptionswärme als Funktion

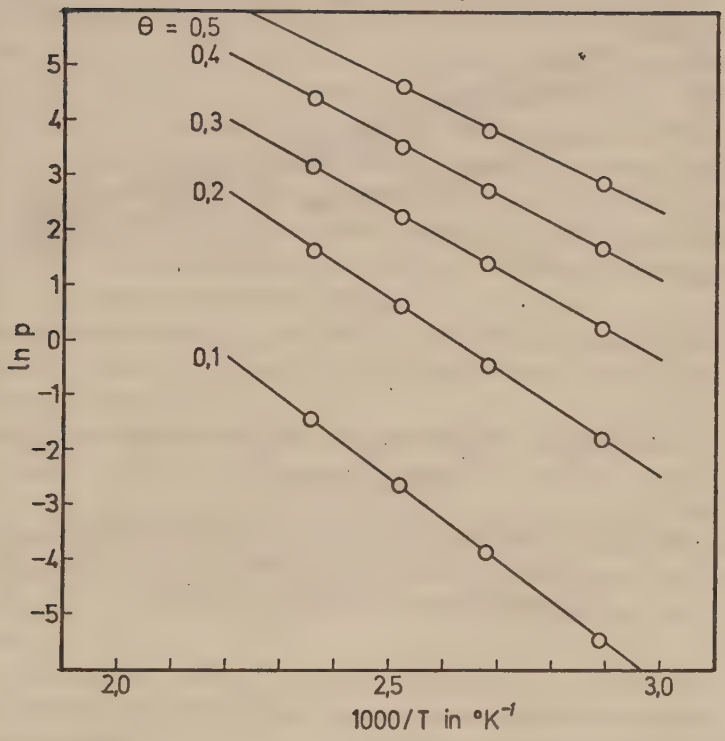


Abb. 28: ln p - 1/T - Diagramm von 1-Hexen an ThO_2(1) für verschiedene Belegungsgrade

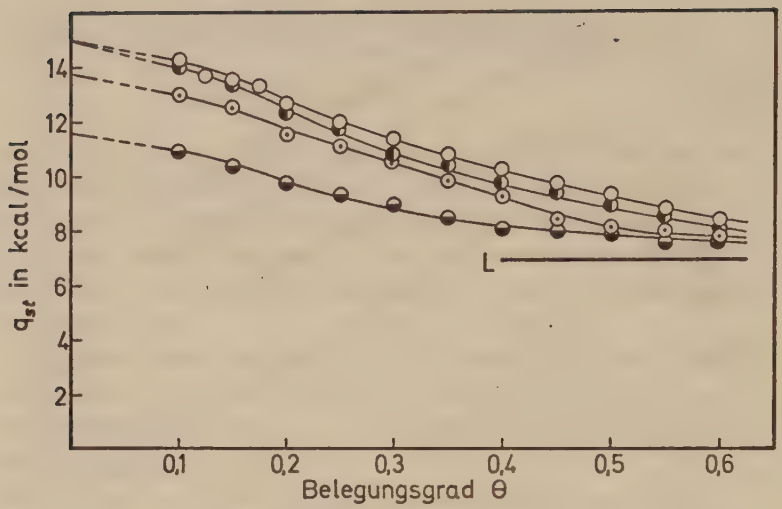


Abb. 29: Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme q_{st} der Hexene an ThO_2(1) (○ 1-Hexen, ◐ cis-2-Hexen, ◒ trans-2-Hexen, ⊙ 2-Methyl-2-Penten)

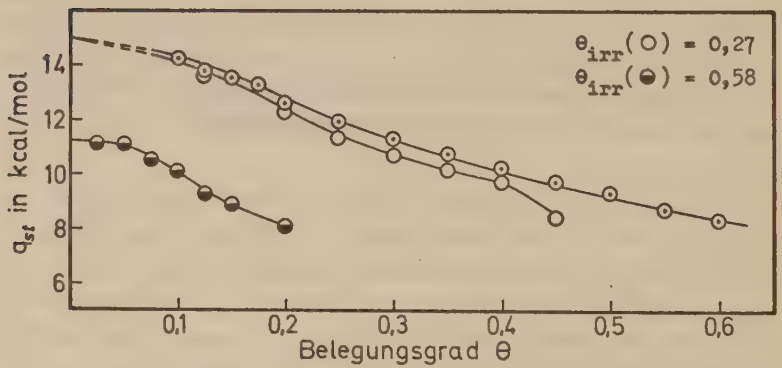


Abb. 30: Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme q_{st} von 1-Hexen an ThO_2(1) bei Präadsorption von H_2O (○) und 2-Hexanol (◒) (⊙ keine Präadsorption)

von θ untersucht werden.

Bei homogener Oberfläche ist q_{st} konstant, Heterogenität führt zu einer Abnahme von q_{st} mit zunehmendem θ und laterale Wechselwirkungen ergeben ein Maximum in der q_{st}-θ-Kurve (71). Ein exponentieller Abfall von q_{st} mit steigendem θ beruht auf einer starken Heterogenität (74) und entspricht einer Freundlich-Isotherme (75). Beim Adsorptionssystem Benzol-Graphit konnte durch Homogenisierung der Oberfläche mittels stufenweisem Ausheizen von 900-3000 °C ein Übergang von einer solchen exponentiellen q_{st}-θ-Kurve zu einer, die einen horizontalen Bereich enthielt, und schließlich zu einer mit einem Maximum beobachtet werden (76).

Die hier vorliegenden q_{st}-θ-Kurven zeigen die Form einer sigmoidalen Kurve, wie sie z.B. auch am Adsorptionssystem Isobutylen-Al_2O_3 beobachtet wurde (71).

Die bei kleinem θ ($\theta < 0{,}15$) relativ konstant bleibende Adsorptionswärme weist, wie schon die schwache Abnahme von U_o' (s.S. 69), auf einen hohen Anteil starker Adsorptionszentren hin, während der exponentielle Abfall von q_{st} zeigt, daß der Effekt der Heterogenität den Effekt der lateralen Wechselwirkungen übertrifft. Mit zunehmendem θ nähert sich q_{st} dann der Kondensationswärme L der Hexene.

Die grobe Regel, daß q_{st} bei $\theta \to 0$ an heterogenen Adsorbentien etwa doppelt so groß wie die Kondensationswärme ist (71), wird nur von 1-Hexen, cis-2-Hexen und 2-Methyl-2-Penten erfüllt. Die bei der Physisorption beteiligten van der Waals-Kräfte werden in drei Gruppen eingeteilt (27): Erstens in die Dispersionskräfte oder London-Kräfte, die immer zwischen Molekülen wirksam sind, zweitens in die Dipol-induzierte Dipol-Wechselwirkungen oder Debye-Kräfte bei polaren Adsorbentien und unpolaren Adsorptiven (oder umgekehrt) und drittens in Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Keesom-Kräfte bei polaren Adsorbentien und polaren Adsorptiven.

Die theoretische Berechnung und Trennung dieser Adsorptionskräfte ist für hochdisperse Adsorbentien mit undefinierter Defektstruktur der Oberfläche äußerst schwierig. Die physikalische Heterogenität des gleichen Adsorbens hängt von der Art des Adsorptivs ab, wie man auch hier an den q_{st}-θ-Kurven sehen kann (77). Die wesentlich geringere Adsorptionswärme von trans-2-Hexen ($\theta < 0{,}5$) kann darauf

zurückzuführen sein, daß trans-2-Hexen im Vergleich zu den anderen Hexenen ein wesentlich kleineres Dipolmoment μ besitzt (1-Hexen: μ = 0,35-0,45 D, cis-2-Hexen: μ = 0,34 D, 2-Methyl-2-Penten: μ unbekannt, aber $\mu > 0$, trans-2-Hexen: μ nahe null (20)), d.h. daß bei seiner Adsorption an ThO_2 die Keesom-Kräfte klein sind. Debye- und London-Kräfte sind bei der Adsorption aller vier Hexene an ThO_2 beteiligt, da ThO_2 polar ist und die Dispersionskräfte immer wirksam und in Mikroporen sogar stärker als an einer ebenen Oberfläche sind (23,25).

Bei der Adsorption von polaren Adsorptiven an polaren Adsorbentien sind die Keesom-Kräfte bedeutend, oft sogar dominierend (25) und die Heterogenität beruht auf der spezifischen Wechselwirkung des permanenten Dipols des Adsorptivs mit dem Feldgradienten über der ionischen Oberfläche.

In Abb. 30 ist die Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme bei Vorbelegung mit H_2O und 2-Hexanol dargestellt. Wie in Abschnitt 3.2.1.2 gezeigt wurde, bleibt bei H_2O-Vorbelegung die Gesamtoberfläche des ThO_2(1) der Adsorption von 1-Hexen zugänglich. An Abb. 30 sieht man, daß sich auch die Adsorptionswärme von 1-Hexen bei H_2O-Vorbelegung gegenüber der Adsorption an der wasserfreien Oberfläche kaum ändert. Die Abweichung von 0,3 kcal/mol liegt innerhalb der Meßgenauigkeit. Der Effekt, daß die H_2O-Präadsorption das Adsorptionspotential für weitere Physisorption schwächt wird hier nicht beobachtet (9,10,78,79).

Daß die Adsorptionswärme für die Adsorption von 1-Hexen an der hydroxylierten ThO_2-Oberfläche gleich groß ist, läßt auch den Schluß zu, daß sich zwischen der C=C-Bindung des Hexens und dem Proton der OH-Gruppe bzw. dem Proton des präadsorbierten H_2O-Moleküls gleichermaßen ein π-Komplex bildet oder daß eine gleichartige Dipolwechselwirkung zwischen dem Dipol des Hexens und dem Oberflächendipol des ThO_2 bzw. dem Dipol des präadsorbierten H_2O-Moleküls vorliegt.

Nach der Präadsorption von 2-Hexanol an ThO_2 wird 1-Hexen nur an der Restoberfläche des ThO_2 adsorbiert (s.S. 68). Die q_{st}-θ-Kurve zeigt einen entsprechenden Verlauf (Abb. 30): q_{st} ist bei $\theta \rightarrow 0$ wesentlich kleiner als an der freien Oberfläche, was darauf beruht, daß die stärkeren Adsorptionszentren durch 2-Hexanol

blockiert sind und die Restoberfläche somit für 1-Hexen ein kleineres Adsorptionspotential besitzt.

3.2.1.4 Adsorptionsentropie an Thoriumoxid

Die integrale Entropie der Adsorption ΔS^{ads} wird experimentell durch Gl. 32

$$-\Delta S^{ads} = RT(\partial \ln p/\partial T)_{\phi} \qquad (32)$$

und der Spreitungsdruck ϕ durch Gl. 34

$$\phi = \text{const} \int_0^p \frac{\theta}{p}\, dp \qquad (34)$$

bestimmt. Der Spreitungsdruck ϕ ist also eine Funktion des Drucks p. Das Integral kann graphisch gelöst werden, indem man θ/p gegen p aufträgt. Ein Problem ist dabei, daß θ/p um so größer wird, je kleiner p wird. Das bedeutet, daß die Adsorptionsisothermen im Bereich kleiner Drucke genau gemessen werden müssen, da die Beiträge zum Spreitungsdruck aus diesem Bereich am bedeutsamsten sind.

Die Isothermen der Hexene wurden bis zum Druck p = 0,1 Torr gemessen und die Auswertung im Bereich $0{,}1 \leq p \leq 10$ Torr wurde an einer θ-lg p-Darstellung der Isothermen vorgenommen. Ein zweites Problem ist die Extrapolation von θ/p nach p = 0. Diese wurde mit den Werten von θ/p bei p = 0,1 und p = 0,15 linear vorgenommen. Die so gewonnenen θ/p-p-Kurven wurden numerisch nach der Trapezregel (43) integriert. Den so mit Hilfe von Gl. 34 erhaltenen Spreitungsdruck ϕ zeigt Abb. 32 in Abhängigkeit vom Druck p für 1-Hexen. Aus diesen ϕ-p-Kurven kann die Temperaturabhängigkeit von ln p bei konstantem ϕ bestimmt werden, und aus diesen ln p-T-Diagrammen läßt sich die Entropie der Adsorption nach Gl. 32 berechnen. Über die ϕ-p-θ-Verknüpfung läßt sich dann die Belegungsabhängigkeit der Entropie ermitteln. Diese ist in Abb. 34 - 37 für die untersuchten Hexene gezeigt.

Nach Gl. 39 kann die integrale Standardentropieänderung der Translation im Falle mobiler, nach Gl. 40 im Falle lokalisierter Adsorption berechnet werden. Da in diese Gleichungen als spezifische Größe des Adsorptivs nur die Molmasse M = 84,16 g/mol eingeht, sind die Ergebnisse für alle Hexene gleich.

Tab. 14 zeigt die Ergebnisse für verschiedene Temperaturen.

Tabelle 14: Standardentropieänderung der Translation der Hexene bei verschiedenen Temperaturen T

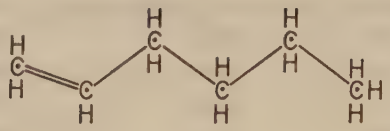
T (°C)	$-\Delta S_s^{tr}$(mob) (cal/grd·mol)	$-\Delta S_s^{tr}$(loc) (cal/grd·mol)
75	12,5	39,9
100	12,6	40,2
125	12,6	40,5
150	12,7	40,9

Die Entropie der Rotation ist durch Gl. 41 gegeben. Da die Trägheitsmomente I der Hexene nicht bekannt sind, wurden sie an Hand von Molekülmodellen abgeschätzt. Die Hexene wurden dabei als ebene und starre Moleküle angenommen und es wurden die Werte der Einfach- und der Doppelbindungslänge, sowie die Bindungswinkel nach Pauling (18) benutzt, und zwar für die C-C- bzw. C=C-Bindungslänge 1,534 Å bzw. 1,334 Å und für den C-C-C- bzw. C-C=C-Bindungswinkel 109,47° bzw. 124,75°. Die Molekülmodelle sind in Abb. 31 dargestellt. Die Trägheitsmomente I wurden für die Rotation um den Schwerpunkt und für die Rotation um den Mittelpunkt der Doppelbindung berechnet und damit dann die Entropie nach Gl. 41 mit $\alpha = 1$ für verschiedene Rotationsarten, wie freie Rotation um den Schwerpunkt, sowie ebene Rotation um den Schwerpunkt und um die Doppelbindung in der adsorbierten Phase, ermittelt. In Tab. 15 sind diese Entropiewerte der Rotation zusammengefaßt.

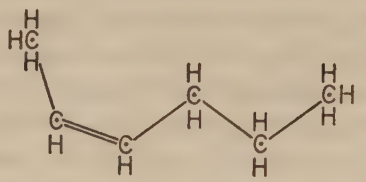
Tabelle 15: Entropiewerte der freien Rotation ${}_gS^{rot}$ (3 Freiheitsgrade), der ebenen Rotation um den Schwerpunkt ${}_aS_M^{rot}$ (1 Freiheitsgrad) und um die Doppelbindung ${}_aS_D^{rot}$ (1 Freiheitsgrad) für die untersuchten Hexene bei verschiedenen Temperaturen T in cal/grd·mol

Adsorptiv	${}_gS^{rot}$	${}_aS_M^{rot}$	${}_aS_D^{rot}$	${}_gS^{rot}$	${}_aS_M^{rot}$	${}_aS_D^{rot}$
	75 °C			150 °C		
1-Hexen	26,5	8,4	9,3	27,0	8,6	9,5
cis-2-Hexen	27,3	8,3	8,8	27,8	8,5	9,0
trans-2-Hexen	27,1	8,4	8,8	27,6	8,6	9,0
2-Methyl-2-Penten	27,3	8,1	8,3	27,8	8,3	8,5

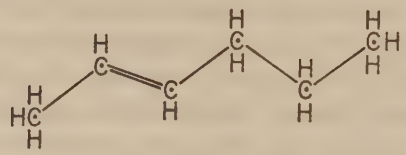
1-Hexen:



cis-2-Hexen:



trans-2-Hexen:



2-Methyl-2-Penten:

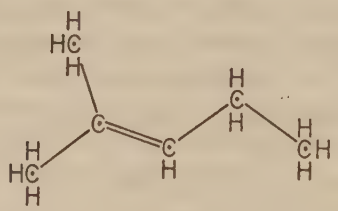


Abb. 31: Molekülmodelle der untersuchten Hexene
(·——· C-C-Abstand, ·═══· C=C-Abstand)

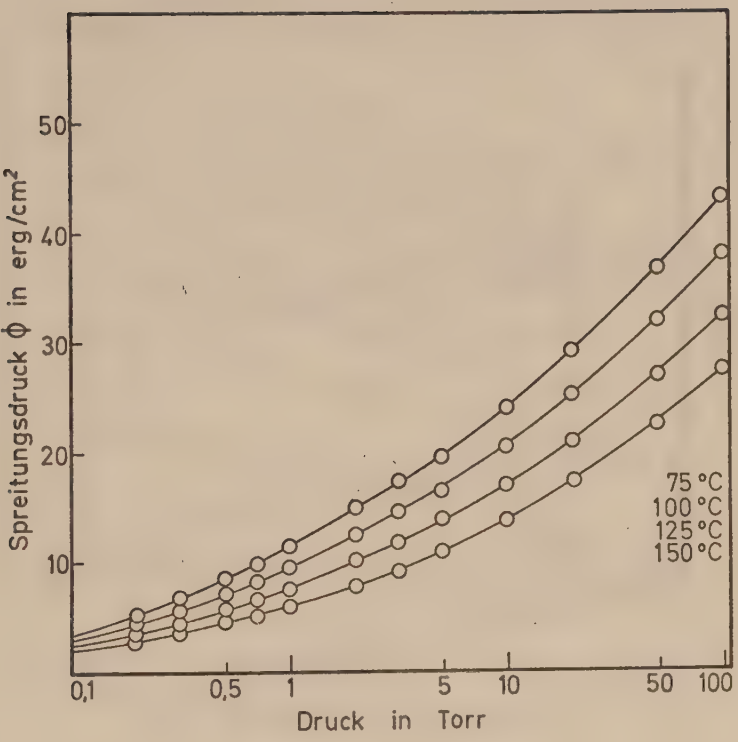


Abb. 32: Druckabhängigkeit des Spreitungsdrucks von 1-Hexen an ThO_2(l) bei verschiedenen Temperaturen

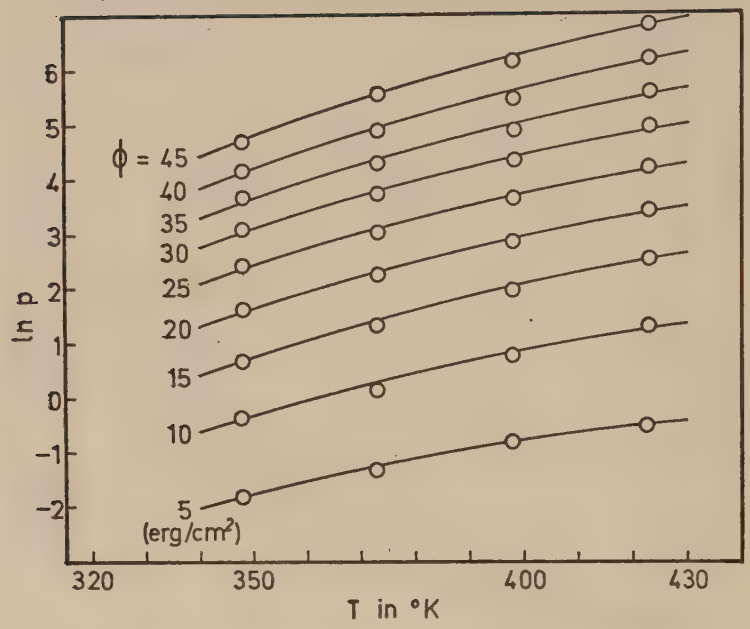


Abb. 33: ln p - T - Diagramm von 1-Hexen an ThO_2(1) für verschiedene Spreitungsdrucke

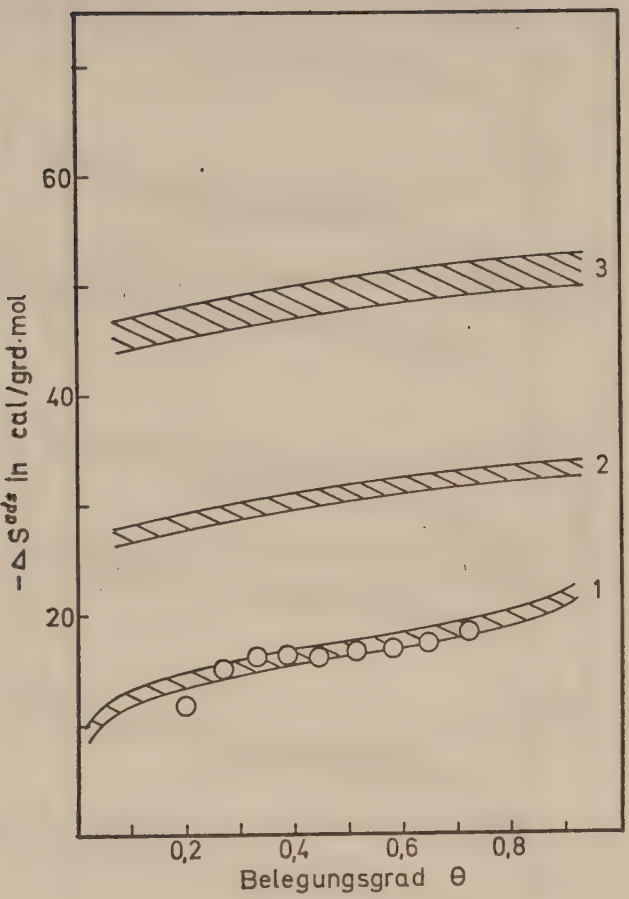


Abb. 34: Belegungsabhängigkeit der Adsorptionsentropie für 1-Hexen an ThO_2(1) bei 75°C (○ experimentelle Werte, theoretischer Wertebereich: 1 mobile Adsorption, Verlust eines Freiheitsgrades der Translation, 2 lokalisierte Adsorption, Verlust aller drei Freiheitsgrade der Translation, 3 wie 2, zusätzlicher Verlust eines Freiheitsgrades der Rotation)

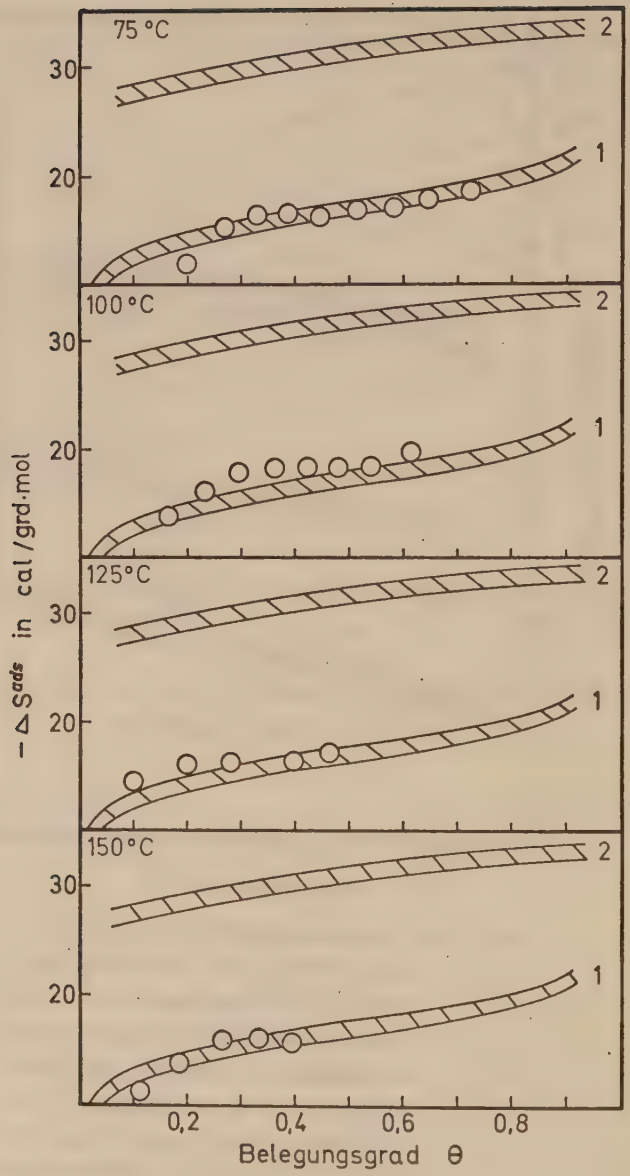


Abb. 35: Belegungsabhängigkeit der Adsorptionsentropie für 1-Hexen und cis-2-Hexen an ThO_2(1) (Erklärung siehe Abb. 34)

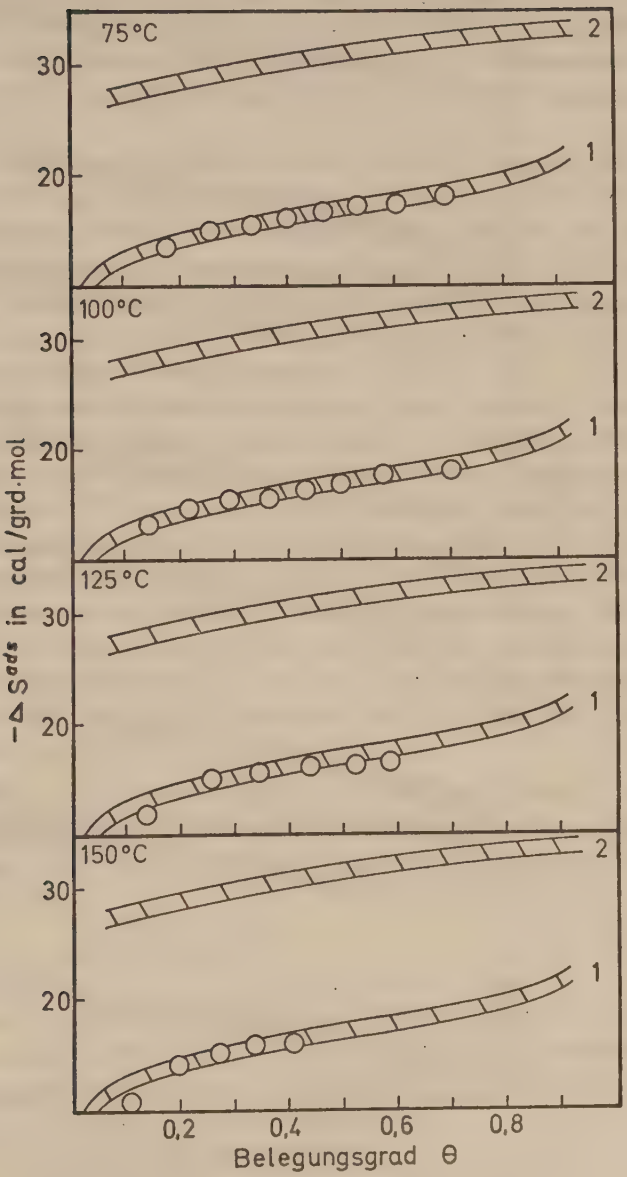


Abb. 36: Belegungsabhängigkeit der Adsorptionsentropie für trans-2-Hexen an ThO_2(1) (Erklärung siehe Abb. 34)

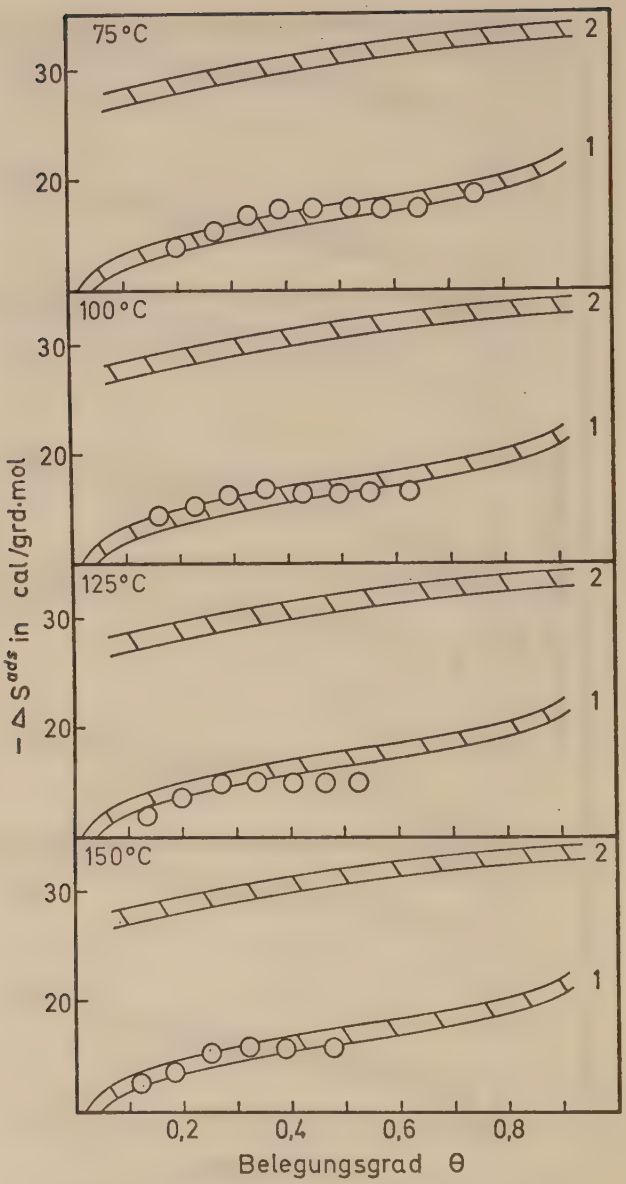


Abb. 37: Belegungsabhängigkeit der Adsorptionsentropie für 2-Methyl-2-Penten an ThO_2(1) (Erklärung siehe Abb. 34)

Berechnet man auf die gleiche Weise ${}_gS^{rot}$ für Benzol, so ergibt sich ${}_gS^{rot}$ = 19,3 cal/grd· mol im Vergleich zum Literaturwert von ${}_gS^{rot}$ = 21 cal/grd·mol (80). Dies entspricht einer Abweichung von 8% und muß bei den Berechnungen von ΔS^{rot} als Fehler angenommen werden.

Bei der Berechnung der Rotationsentropie wurden Beiträge von inneren Rotationen vernachlässigt. Brey und Lanson (106) haben bei der Adsorption an ThO_2 mittels NMR-Messungen festgestellt, daß die freie Rotation der OH-Gruppe von Methanol bis 0 °C und von Äthanol bis 10 °C und ferner die freie Rotation der Methylgruppe von Methanol bis zum Gefrierpunkt des Methanols (-96 °C) in der adsorbierten Phase erhalten bleiben.

Die Adsorptionstemperaturen der Hexene liegen wesentlich höher. Es kann deshalb angenommen werden, daß bei diesen Temperaturen kein Verlust an innerer Rotation und somit kein diesbezüglicher Beitrag zu ΔS^{rot} auftritt. Die Abweichung der berechneten Rotationsentropie aufgrund von Abweichungen der in Abb. 31 dargestellten Konfigurationen liegen zwischen 1% und 5%. Vergleicht man z.B. die Stellung der frei drehbaren Methylgruppe mit der um 180° gedrehten Stellung, so beträgt das Verhältnis der beiden dafür berechneten Entropiewerte ${}_gS^{rot}$ bei 75 °C für 1-Hexen, cis-2-Hexen, trans-2-Hexen bzw. 2-Methyl-2-Penten 26,5/27,1; 27,3/27,8; 27,1/25,8 bzw. 27,3/27,5.

Zur Berechnung der Schwingungsentropie nach Gl. 42 benötigt man die Frequenz ν mit der das Adsorptivmolekül an der Oberfläche schwingt. Diese kann nach Hill (81) aus der Bindungsenergie D berechnet werden :

$$\nu = \frac{a}{\pi} (D/2m)^{1/2}. \qquad (49)$$

m ist die reduzierte Masse und a der Koeffizient der Gl. 49 zugrunde liegenden Morse-Funktion. a liegt für viele untersuchte Stoffe zwischen den Werten 1,9 und 3,1 1/Å (81). Es wurde der mittlere Wert von a = 2,5 1/Å benutzt.

In der thermodynamischen Beziehung (58)

$$q_{st} - RT = {}_gP^{ads} - {}_aE^{vib} - \Delta E^{kin} + {}_aP^{ia} \qquad (50)$$

ist ${}_gP^{ads}$ äquivalent mit D. ${}_aP^{ia}$ ist die potentielle Energie aufgrund bereits adsorbierter Moleküle.

Nach den Voraussetzungen, die zu Gl. 43 führten, genügt es folgende Betrachtungen nur für die mobile Adsorption durchzuführen. Die Schwingungsenergie ist dann gegeben durch

$$ {}_aE^{vib} = \frac{Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} + \frac{1}{2} Nh\nu \qquad (51) $$

und der Verlust an kinetischer Energie beträgt $\Delta E^{kin} = -\frac{1}{2} RT$. Für $\theta \rightarrow 0$ erhält man aus Gl. 50:

$$ {}_gP^{ads}(\theta=0) = \lim_{\theta \to 0} q_{st} - RT + {}_aE^{vib} + \Delta E^{kin}. $$

${}_aE^{vib}$ wurde zuerst mit einer Frequenz bestimmt, die nach Gl. 49 mit $D = q_{st}$ bei $\theta = 0$ berechnet wurde. $\lim_{\theta \to 0} q_{st}$ wurde aus Abb. 29 durch Extrapolation gewonnen. Für 1-Hexen ergibt sich mit $q_{st}(0) = 15$ kcal/mol $= 62{,}9 \cdot 10^{10}$ erg/mol und $T = 348\ ^{\circ}K$: $\nu = 4{,}85 \cdot 10^{12} sec^{-1}$ und damit nach Gl. 50 ${}_gP^{ads} = 14{,}7$ kcal/mol $= 61{,}5 \cdot 10^{10}$ erg/mol. Mit diesem Wert errechnet sich $\nu = 4{,}82 \cdot 10^{12} sec^{-1}$ und daraus wiederum ${}_gP^{ads} = 14{,}7$ kcal/mol, so daß keine Änderung von ν mehr eintritt. Auf diese Weise wurden die Schwingungsfrequenzen aller untersuchten Hexene berechnet und damit nach Gl. 42 die Schwingungsentropien. Diese sind in Tab. 16 zusammengefaßt.

Tabelle 16: Schwingungsentropie ${}_aS^{vib}$ der untersuchten Hexene bei mobiler Adsorption an ThO_2 für verschiedene Temperaturen

Adsorptiv	${}_aS^{vib}$ in cal/grd·mol bei 75°C	100°C	125°C	150°C
1-Hexen	2,9	3,0	3,1	3,2
cis-2-Hexen	2,9	3,0	3,1	3,2
trans-2-Hexen	3,1	3,2	3,3	3,4
2-Methyl-2-Penten	2,9	3,0	3,2	3,3

Da ${}_gP^{ads}$ nach Gl. 50 belegungsabhängig und ν eine Funktion von ${}_gP^{ads}$ ist, folgt daraus über ν eine Belegungsabhängigkeit von ${}_aS^{vib}$. Eine Abweichung $\Delta\ {}_gP^{ads} = 5$ kcal/mol bewirkt ein $\Delta\nu = 0{,}7 \cdot 10^{12} sec^{-1}$ und das führt zu einer Abweichung von $\Delta\ {}_aS^{vib} =$

0,2 cal/grd·mol. Ferner ergibt die Schwankung $\Delta a = 0{,}6$ 1/Å ein $\Delta_a S^{vib} = 0{,}5$ cal/grd·mol, so daß ein Fehler von $\Delta_a S^{vib} = 0{,}7$ cal/grd·mol berücksichtigt werden muß.

Bei lokalisierter Adsorption erhält man ${}_aS^{vib}$ nach Gl. 43.

Die gesamte integrale Standardentropie der Adsorption erhält man durch Gl. 35. Die Standardbelegung θ_s beträgt für die untersuchten Hexene nach Gl. 37 0,022, 0,020, 0,019 bzw. 0,018 für die Temperaturen 75°C, 100°C, 125°C bzw. 150°C. Bei mobiler Adsorption wird zunächst angenommen, daß ein Freiheitsgrad der Translation verloren geht, alle Freiheitsgrade der Rotation erhalten bleiben und ein Freiheitsgrad der Schwingung dazukommt. Bei lokalisierter Adsorption werden drei Freiheitsgrade der Translation durch drei Freiheitsgrade der Schwingung ersetzt. Bezüglich der Rotation müssen die verschiedenen Möglichkeiten (s.S. 77) berücksichtigt werden.

Mit diesen Standardentropieänderungen ΔS_s^{ads} wurde dann nach Gl.44 und Gl. 45 die Belegungsabhängigkeit der integralen Adsorptionsentropie ΔS^{ads} berechnet.

In Abb. 34 - 37 sind diese Berechnungen graphisch dargestellt und mit den experimentellen Entropiewerten verglichen.

Man sieht, daß in allen Fällen die experimentellen Werte der Adsorptionsentropie genügend gut mit den theoretischen Werten für eine mobile Adsorption übereinstimmen.

Die experimentellen ΔS^{ads}-θ-Kurven von 1-Hexen, cis-2-Hexen und 2-Methyl-2-Penten zeigen im mittleren Belegungsbereich einen angenähert horizontalen Verlauf. Diese Unabhängigkeit der Adsorptionsentropie von θ weist auf eine sehr hohe Heterogenität der Oberfläche hin, wie Adamson (82) ausgiebig darlegt. Das gleiche Verhalten von ΔS^{ads} wurde auch von Hobson und Armstrong (83) beim Adsorptionssystem N_2-Pyrexglas beobachtet.

Daß bei der ΔS^{ads}-θ-Kurve von trans-2-Hexen keine Konstanz zu erkennen ist, kann ein Hinweis dafür sein, daß die Heterogenität der Oberfläche vorwiegend über die Wechselwirkung des permanenten Dipols des Adsorptivs mit dem Oberflächenfeld zum Tragen kommt (s.S. 73) und deshalb bei trans-2-Hexen nicht so ausgeprägt vorhanden ist.

Adamson (82) und Everett(84) haben darauf hingewiesen, daß bei der

Adsorption an heterogenen Oberflächen das Entropieverhalten mehr durch die Heterogenität als durch die Wahl eines Adsorptionsmodells bedingt wird und daß theoretische Berechnungen nicht genügend disparat sind, um feste Schlüsse bezüglich des Zustands des Adsorbats zuzulassen.

Hier wurden die einzelnen Entropieänderungen zunächst aufgrund von Änderungen der Anzahl von Freiheitsgraden berechnet, und diese Ergebnisse ergaben genügend große Differenzierungsmöglichkeiten. Adsorptionsmodelle für die mobile bzw. lokalisierte Adsorption sind jedoch in der Ableitung von Gl. 44 bzw. 45 enthalten, d.h. in der Belegungsabhängigkeit von ΔS^{ads} (58).

Um weiteren Aufschluß über den dynamischen Charakter der Adsorption an ThO_2 zu erhalten, wurden deshalb Diffusionsmessungen für verschiedene Adsorptive durchgeführt.

3.2.2 Die Kinetik der Adsorption an Thoriumoxid

3.2.2.1 Theoretische Grundlagen

Die in der Literatur (85,86) beschriebenen experimentellen Methoden zur Untersuchung von Diffusionseinflüssen bei Adsorption und Katalyse können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

a) Bestimmung von Diffusionskoeffizienten für stationäre Strömungen und

b) desgleichen für instationäre Strömungen.

Im Rahmen der ersten Gruppe erfolgt die Bestimmung der Geschwindigkeit der stationären Gasströmung, im Rahmen der zweiten wird die adsorbierte Menge als Zeitfunktion gemessen. Die instationäre Meßmethode erfaßt sowohl einseitig als auch beidseitig offene Poren, während bei der stationären nur Durchgangsporen erfaßt werden. Erfolgt die Adsorption aus einem Trägergasstrom, so hängt die experimentell bestimmbare Zunahme der adsorbierten Menge nicht nur von der Geschwindigkeit des Sorptionsprozesses ab, sondern auch von der Geschwindigkeit der Stoffzufuhr. Diese läßt sich aus der Strömungsgeschwindigkeit und der Konzentration des Adsorptivs im Trägergasstrom berechnen. Der eigentliche Sorptionsprozess setzt sich aus folgenden Stadien zusammen:

a) Überführung der Moleküle aus dem Gasstrom an die Außenoberfläche des Adsorbens (äußerer Massenaustausch)

b) Diffusion in das Korninnere (innere Diffusion)

c) Eigentlicher Adsorptionsakt.

Der eigentliche Adsorptionsakt verläuft im Vergleich zu den anderen Stadien des Prozesses relativ schnell. Die Zeit t, nach der sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat, kann nach folgender Gleichung abgeschätzt werden (85):

$$t = \frac{6{,}9}{3{,}52 \cdot 10^{22} \cdot p/n_o (MT)^{1/2} + e^{-q_{st}/RT}} \qquad (52)$$

(n_o Anzahl der Moleküle pro cm^2 bei aufgefüllter Monoschicht). Gl. 52 gilt unter der Annahme, daß die Oberfläche homogen und bei t = 0 adsorptivfrei sei. Der Mechanismus des Transports adsorbierbarer Stoffe in einem porösen Adsorbens wird vom Charakter der Ad-

sorbensporosität ε und den Bedingungen des Adsorptionsprozesses bestimmt. An dem Gesamttransport beteiligen sich im allgemeinen drei Diffusionsarten:

a) Die normale Diffusion des adsorbierbaren Gases im Trägergas. Diese tritt auf in Poren, deren Durchmesser groß gegenüber der mittleren freien Weglänge der Moleküle ist.

b) Die Knudsensche Molekularströmung in Poren, deren Durchmesser klein gegenüber der mittleren freien Weglänge ist.

c) Die Oberflächendiffusion der adsorbierten Moleküle an den Porenwänden.

Bei der Oberflächendiffusion muß man noch eine Unterscheidung treffen zwischen der Oberflächendiffusion, die gleichzeitig mit den beiden anderen Diffusionsarten auftritt und derjenigen, die in Poren zu beobachten ist, deren Durchmesser so klein ist, daß sich die Adsorptionsfelder überlappen (56), und in denen keine Knudsendiffusion mehr möglich ist. Diese Oberflächendiffusion entspricht der Korngrenzendiffusion in Legierungen und ist charakterisiert durch einen hohen Diffusionswiderstand. Wicke und Kallenbach betrachten diese Oberflächendiffusion als vierte, zusätzliche Transportart (87).

Die beste gegenwärtige Methode der Berechnung von Diffusionskoeffizienten D_{12} eines binären Gasgemisches, wie es im Trägergasstrom vorliegt, ist Gl. 53, die auf der modernen Theorie der Kinetik und dem Lennard-Jonesschen Ausdruck für intermolekulare Wechselwirkungen beruht (88):

$$D_{12} = \frac{1{,}86 \cdot 10^{-3} T^{3/2} ((M_1 + M_2)/M_1 \cdot M_2)^{1/2}}{p \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega_D} \qquad (53)$$

M_i sind die Molmassen der beiden Gase. Das Kollisionsintegral Ω_D ist eine Funktion von kT/χ_{12} und χ und σ sind Konstanten der Lennard-Jones-Potentialfunktion. kT/χ läßt sich mittels der kritischen Temperatur T_k und der Stoßdurchmesser eines Moleküls σ mittels des Molvolumens beim Siedepunkt V_b berechnen:

$$kT/\chi = 1{,}3\ T/T_k \quad \text{und} \quad \sigma = 1{,}18\ V_b^{1/3}. \qquad (54)$$

V_b kann man nach dem Koppschen Gesetz berechnen. Ω_D erhält man

aus Tabellen (89). Ferner gilt $\chi_{12} = (\chi_1 \cdot \chi_2)^{1/2}$ und $\sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$.

Die mittleren freien Weglängen der Moleküle zweier im Gemisch vorliegender Gase werden nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\pi N_2 \sigma_{12}^2 (1 + M_1/M_2)^{1/2}} \qquad (55)$$

(N_1, N_2 Anzahl der in 1 cm^3 vorliegenden Moleküle beider Gase).

Bei der Knudsendiffusion ist die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Molekülen und den Porenwänden bedeutend höher als die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Molekülen selbst. Für zylindrische Poren kann der Diffusionskoeffizient der Knudsendiffusion D_K nach der Gleichung

$$D_K = \frac{8}{3} \frac{\varepsilon}{S_{BET}} (2RT/\pi M)^{1/2} \qquad (56)$$

berechnet werden (90). In Mikroporen liegen die tatsächlichen D_K etwas höher als die nach Gl. 56 berechneten, da dort die Adsorptionspotentiale erhöht sind.

Feinkristalline Adsorbentien sind polydisperse Systeme, die aus Teilchen verschiedener geometrischer Formen und verschiedener Größen bestehen. Der Diffusionsprozess kann bei der verwendeten instationären Meßmethode unabhängig von der Teilchenform durch das 2.Ficksche Gesetz der Diffusion, d.h. durch die eindimensionale Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \qquad (57)$$

beschrieben werden (85,86), wo c die Konzentration des Adsorptivs und D_e einen effektiven Diffusionskoeffizienten bedeuten. Bei Gl. 57 ist vorausgesetzt, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht momentan einstellt und daß das Adsorbens isotrop ist.

Die Lösung von Gl. 57 erfolgt mit Hilfe einer Laplace-Transformation (91) und lautet mit den Randbedingungen $c(0,t) = c_1$, $c(z,0) = 0$ und $c(z,t) = c$:

$$\frac{x}{x_s} = \frac{2S_a}{V} (D_e \cdot t/\pi)^{1/2} \qquad (58)$$

(x/x_s relative adsorbierte Menge, S_a äußere Oberfläche, V Volumen der Adsorbensteilchen). Mit Hilfe von Gl. 58 kann man also den effektiven Diffusionskoeffizienten D_e bestimmen, indem man die Abhängigkeit von x/x_s von $t^{1/2}$ ermittelt.
Beteiligen sich Knudsen- und Oberflächendiffusion am Stofftransport, so gilt (86)

$$D_e \frac{\partial c}{\partial z} = D_K \frac{\partial c_g}{\partial z} + D_s \frac{\partial c_s}{\partial z} \qquad (59)$$

($\partial c_g/\partial z$ bzw. $\partial c_s/\partial z$ Konzentrationsgradient in der Gasphase bzw. in der adsorbierten Phase) und ferner

$$D_e = \frac{D_K + \eta D_s}{1 + \eta} \qquad \frac{D_K}{\eta}\left(1 + \frac{D_s \eta}{D_K}\right) \qquad (60)$$

mit $\eta = \partial c_s/\partial c_g$ (86). D_e wird nach Gl. 58, D_K nach Gl. 56 und η aus den Isothermen erhalten, so daß der Oberflächendiffusionskoeffizient D_s berechnet werden kann.
Der Anteil der Oberflächendiffusion wird durch den Wert des Quotienten $D_s\eta/D_K$ charakterisiert. Gilt $D_s\eta/D_K \gg 1$, überwiegt die Oberflächendiffusion, bei $D_s\eta/D_K \ll 1$ die Knudsendiffusion.
D_s ist nicht mit dem Oberflächen-Selbstdiffusionskoeffizienten D_s^+ identisch, sondern es besteht ein Zusammenhang, der durch die Darken-Gleichung gegeben ist (92,93):

$$D_s^+ = D_s \frac{d \ln \theta}{d \ln p}, \qquad (61)$$

wobei $\theta = f(p)$ die Adsorptionsisotherme beschreibt.

Die Temperaturabhängigkeit der Normaldiffusion ist durch Gl. 53 und die der Knudsendiffusion durch Gl. 56 gegeben. Die Oberflächendiffusion in einem porösen Adsorbens ist ein aktivierter Vorgang. Die Temperaturabhängigkeit von D_s wird durch eine Arrheniusgleichung der Form

$$D_s = D_{so} e^{-\Delta E/RT} \qquad (62)$$

beschrieben (94).

3.2.2.2 Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten

Diffusionsmessungen wurden für verschiedene Hexene und Hexanole, für Benzol und n-Hexan und für Wasser an ThO_2(1) und ThO_2(4) im Trägergasstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ml/min bei Temperaturen zwischen 75 °C und 200 °C durchgeführt. Der Druck, bei dem gemessen wurde, betrug bei den Hexenen 150 Torr, bei den Hexanolen 30 Torr und bei Benzol, n-Hexan und Wasser 80 Torr.

Bei diesen Drucken und der gewählten Strömungsgeschwindigkeit ist die Stoffzufuhr nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, da die Adsorptionsgeschwindigkeit G_a wesentlich geringer als die Geschwindigkeit der Stoffzufuhr G_{st} ist, wie Tab. 17 zeigt.

Der Diffusionskoeffizient D_{12} für das Trägergassystem, der den Transport der Moleküle aus dem Gasstrom an die Außenoberfläche des Adsorbens beschreibt, wurde nach Gl. 53 berechnet und ist in Tab. 17 für die einzelnen Adsorptive zusammengefaßt.

In Abb. 38 ist die Zeitabhängigkeit der Adsorption für einige Adsorptive dargestellt. Die Zeit, innerhalb der das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird, beträgt, wie Abb. 38 zeigt, einige Minuten, während sie nach Gl. 52 in der Größenordnung 10^{-8} sec liegt. Daher wird der eigentliche Adsorptionsakt bei der Betrachtung der Ursachen, die die Gesamtgeschwindigkeit des Adsorptionsprozesses bestimmen, nicht berücksichtigt, ebensowenig wie der Einfluß des äußeren Massenaustausches, da die äußere Oberfläche im Vergleich zur inneren klein ist.

Die äußere Oberfläche S_a wurde nach der MP-Methode (s.S. 15) zu 4 m^2/g für beide ThO_2-Proben bestimmt. Ein Vergleich des mittleren Porenradius r von ThO_2(1) und ThO_2(4) und der mittleren freien Weglänge λ der Adsorptionsmoleküle nach Gl. 55 ergibt, daß der Stofftransport nach dem Mechanismus der Knudsendiffusion verlaufen sollte, da $r \ll \lambda$ ist, wie Tab. 17 zeigt. Die Knudsendiffusionskoeffizienten D_K, die nach Gl. 56 berechnet wurden, sind ebenfalls in Tab. 17 zusammengefaßt.

Die effektiven Diffusionskoeffizienten D_e wurden nach Gl. 58 aus der experimentell bestimmten Zeitabhängigkeit der Adsorption ermittelt und sind in Abb. 40 und 41 als Funktion der Temperatur

dargestellt. Abb. 39 zeigt x/x_s-$t^{1/2}$-Diagramme für einige der Adsorptive.

Ein Vergleich von D_e und D_K läßt erkennen, daß D_e für alle untersuchten Adsorptive um einige Größenordnungen kleiner als D_K ist, so daß es sich nicht um reine Knudsendiffusion handeln kann.

Tabelle 17: Die Größe der Adsorptionsgeschwindigkeit G_a, der Stoffzufuhr G_{st}, der mittleren freien Weglänge λ, der Diffusionskoeffizienten D_{12} und D_K und des Henrykoeffizienten η für ThO_2(1) und ThO_2(4) und einige Adsorptive

						ThO_2(1)			ThO_2(4)		
						d_p=25Å ε=0,29			d_p=32Å ε=0,22		
	p	$G_a \cdot 10^5$	$G_{st} \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^{-2}$	$D_{12} \cdot 10$	$D_K \cdot 10^3$	η		$D_K \cdot 10^3$	η	
	Torr	$(\frac{mol}{min})$		(Å)	$(\frac{cm^2}{sec})$	$(\frac{cm^2}{sec})$			$(\frac{cm^2}{sec})$		
T(°C)		100	100	75	75	75	200	200	75	200	200
1-Hexen	150	6,0	6,4	4,2	1,1	1,8	2,1	1,2	2,5	3,0	1,0
2-Hexanol	30	0,7	1,3	3,0	1,0	1,6	1,9	15,0	2,3	2,7	9,5
Benzol	80	3,2	3,4	4,4	1,2	1,9	2,2	1,8	2,7	3,1	1,5
n-Hexan	80	2,8	3,4	3,7	1,1	1,8	2,1	1,4	2,5	2,9	0,8
Wasser	80	10,7	3,4	13,5	3,0	3,9	4,5	13,0	5,5	6,4	11,0

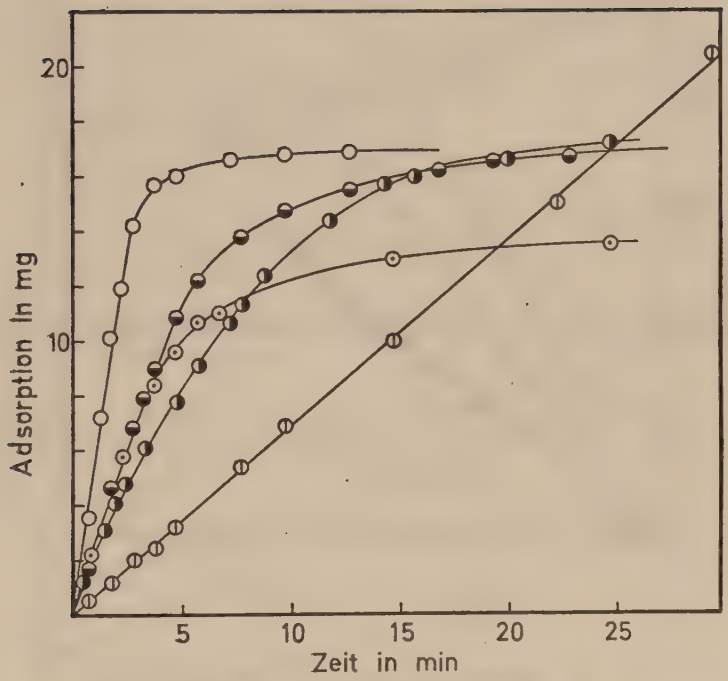


Abb. 38: Kinetik der Adsorption an ThO_2(1) bei 100°C
(○ 1-Hexen, ◒ Benzol, ⊙ n-Hexan, ◑ H_2O, ⊕ 2-Hexanol)

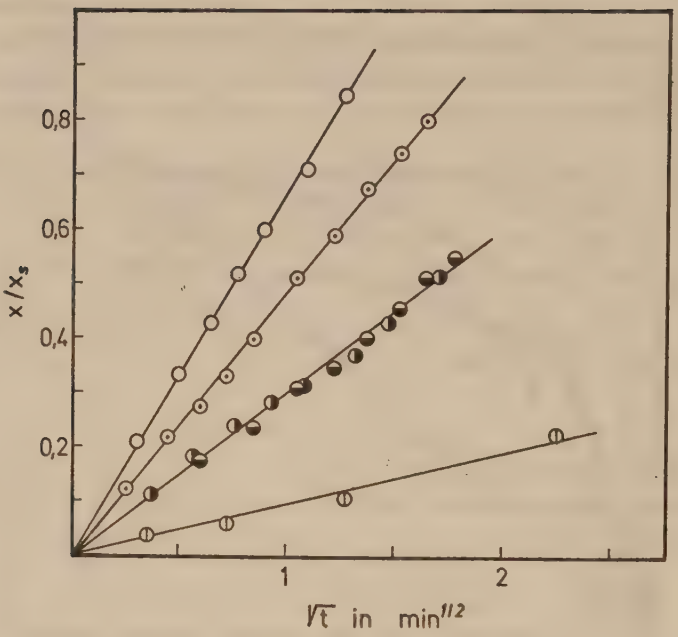


Abb. 39: Darstellung der Kinetik der Adsorption nach dem t -Gesetz von 1-Hexen (○), Benzol (◒), H_2O (◑), n-Hexan (⊙) und 2-Hexanol (⊕) an ThO_2(1) bei 100 °C

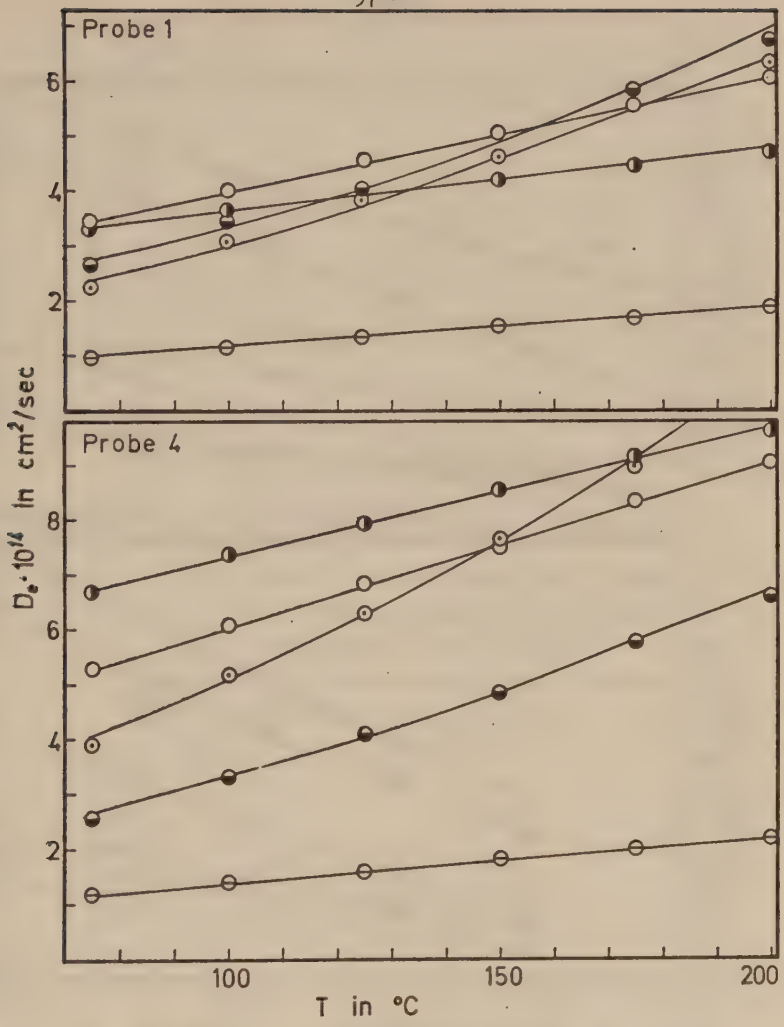


Abb. 40: Effektive Diffusionskoeffizienten von 1-Hexen (○), cis-2-Hexen (⊙), trans-2-Hexen (⊖), 2-Methyl-1-Penten (◑), 2-Methyl-2-Penten (◒) in ThO_2

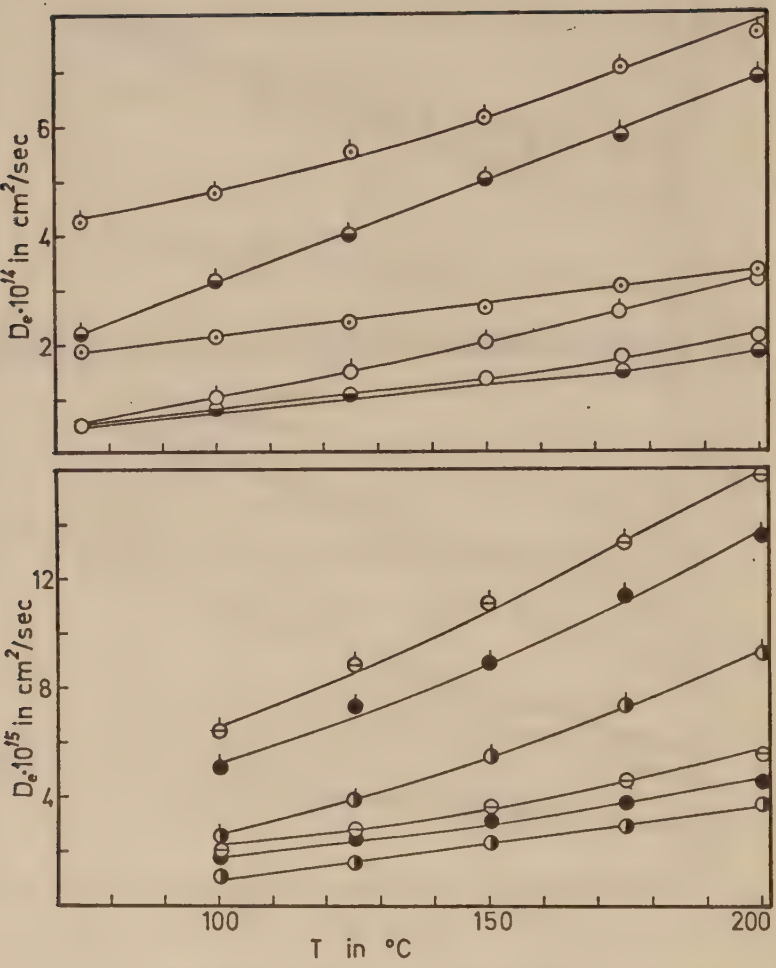


Abb. 41: Effektive Diffusionskoeffizienten von n-Hexan (⊙), Benzol (◒), H_2O (○), 2-Hexanol (◑), 2-Methyl-2-Pentanol (⊖), 3-Methyl-2-Pentanol (●) in ThO_2 (Unterscheidung z.B.: ○ ThO_2(1), ◌́ ThO_2(4))

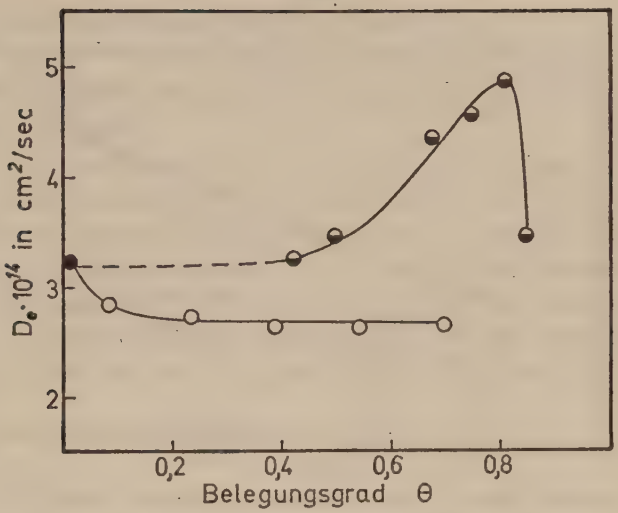


Abb. 42: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von 1-Hexen in ThO_2(1) von der Präadsorption von H_2O (○) und 2-Hexanol (◒) bei 75°C

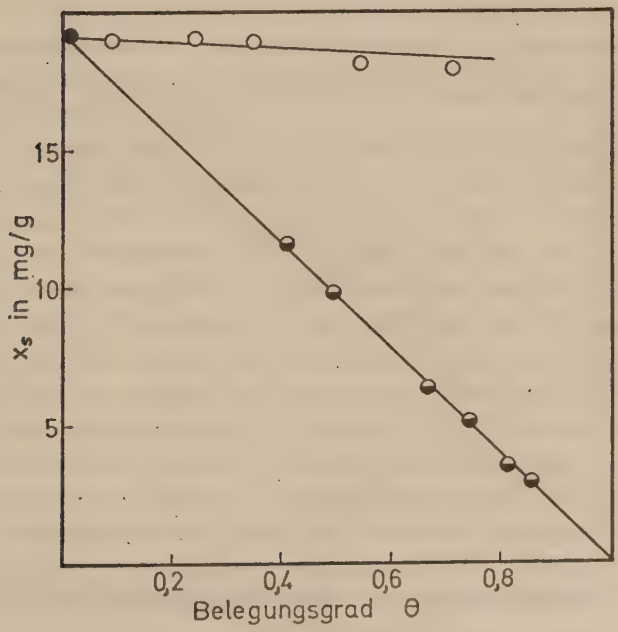


Abb. 43: Abhängigkeit der Sättigungsbelegung von 1-Hexen an ThO_2(1) bei Präadsorption von Wasser und 2-Hexanol bei 75°C

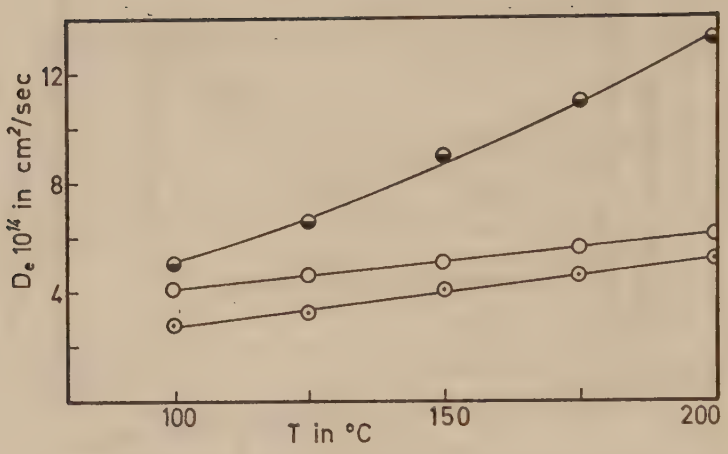


Abb. 44: Effektiver Diffusionskoeffizient von 1-Hexen in ThO_2(1) bei Präadsorption von H_2O (⊙, θ = 0,27) und 2-Hexanol (◒, θ = 0,58) (○ keine Präadsorption)

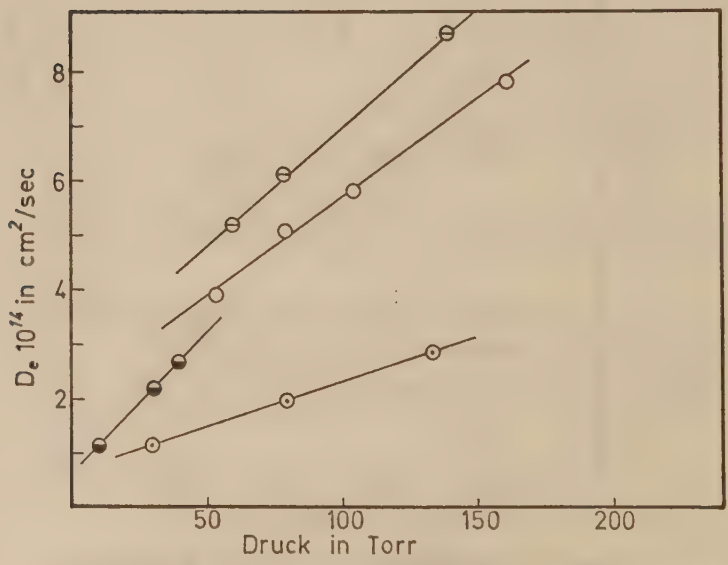


Abb. 45: Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von n-Hexan (⊖), Benzol (○), 2-Hexanol (◒) und H_2O (⊙) in ThO_2 bei 150°C

3.2.2.3 Die Oberflächendiffusion an Thoriumoxid

Bei der Überlagerung von Knudsen- und Oberflächendiffusion ist D_e durch Gl. 60 gegeben.

Für die untersuchten Systeme gilt nicht die lineare Henryisotherme, d.h. der Henrykoeffizient η ist druckabhängig (s.S. 92). Für solche gekrümmte Adsorptionsisothermen ist dann für den Fall der Adsorption bei konstantem Druck von p = 0 an ein scheinbarer η -Wert aus der Steigung der Verbindungslinie zwischen Koordinatenursprung und dem betreffenden Isothermenpunkt bei dem konstanten Druck p zu bestimmen und zwar nach folgender Gleichung (85):

$$\eta = 62{,}4 \cdot 9{,}86 \cdot (1 - \varepsilon) T \cdot \frac{x}{p} \qquad (63)$$

(9,86 g/cm^3 Dichte des ThO_2). Die Werte von η sind in Tab. 17 angegeben.

Somit sind D_e und η experimentell ermittelt und D_K berechnet, so daß aus Gl. 60 D_s berechnet werden kann. Hier führt das aber, da $D_e \ll D_K/\eta$ ist, zu einem negativen D_s. Gl. 60 kann für die untersuchten Systeme nur gelten, falls der Beitrag der Knudsendiffusion vernachlässigbar ist, $D_e = D_s$ also direkt den Diffusionskoeffizienten des Stofftransports in der adsorbierten Phase und somit den Gesamttransport beschreibt.

Diese Abschätzung wurde mit den D_K-Werten nach Gl. 56 durchgeführt, obwohl diese zu groß sein dürften (s.S. 91). Dies wird aber dadurch gerechtfertigt, daß die Abschätzung ihre Gültigkeit erst bei D_K-Werten in der Größenordnung 10^{-10} bis 10^{-11} cm^2/sec verliert.

Das Phänomen der Oberflächendiffusion wurde erstmals von Volmer und Estermann (95) beobachtet. Wicke und Kallenbach (87) betonten besonders die Bedeutung der Oberflächendiffusion für die heterogene Katalyse. In jüngster Zeit untersuchten Haul und Boddenberg (96,97) die Oberflächendiffusion von an SiO_2-Oberflächen adsorbierten Kohlenwasserstoffen. Die in den zitierten Arbeiten veröffentlichten D_s-Werte liegen allerdings stets wesentlich höher als die hier gefundenen Werte. Diese sind besser vergleichbar mit Werten wie sie für den Stofftransport in Zeolithkristallen etwa für den Transport von Kohlenwasserstoffen in der Größenordnung von

10^{-13} bis 10^{-18} cm^2/sec von Barrer (98) gefunden wurden.
Daß die Oberflächendiffusion in mikroporösen Adsorbentien einen bedeutenden Beitrag zum Gesamttransport liefert, wurde z.B. auch von Reed (99), Eberly (100) und Barrer (101) festgestellt. Der hier beobachtete Transportmechanismus stimmt mit der von Wicke (87) beschriebenen vierten Transportart überein, d.h. mit der Diffusion durch enge Poren, in denen keine Knudsen-, sondern nur noch Oberflächendiffusion möglich ist, da sich die Moleküle immer unter dem Einfluß der sich überlappenden Adsorptionskräfte und somit immer in der Nähe der Porenwände befinden (s.S. 90).
Die beobachtete Druckabhängigkeit der Diffusion, wie sie in Abb. 45 gezeigt wird, weist ebenfalls nicht auf Normal- oder Knudsendiffusion, deren Druckabhängigkeit durch Gl. 53 und 56 gegeben ist, hin, sondern zeigt eine lineare Druckabhängigkeit in Übereinstimmung mit dem Modell der Oberflächendiffusion von Boddenberg (102).
Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, daß der Diffusionskoeffizient D_s durch die mittlere freie Sprungweite λ und die mittlere Haftzeit τ_m ausgedrückt werden kann:

$$D_s = \frac{1}{4} \lambda^2 / \tau_m \,. \tag{64}$$

Führt man nun die Wahrscheinlichkeiten w_1, einen freien Adsorptionsplatz mit der Haftzeit τ_1, und w_2, einen besetzten Adsorptionsplatz mit der Haftzeit τ_2 zu finden, ein, so erhält man

$$D_s = \frac{1}{4} \lambda^2 \frac{1 + (w_1/w_2)}{\tau_2 + (w_1/w_2)\tau_1} \,. \tag{65}$$

In der BET-Theorie sind diese Wahrscheinlichkeiten ebenso definiert wie auch die Haftzeiten über $C = \tau_1/\tau_2$ und es ergibt sich mit $\tau_2 = \tau$

$$D_s = \frac{1}{4} \lambda^2 \frac{1 + Cp/p_o}{C\tau} = \frac{\lambda^2}{4\tau} \frac{p}{p_o} + \frac{\lambda^2}{4C\tau} \tag{66}$$

und somit ein lineares Ansteigen von D_s mit steigendem Druck p.

Im allgemeinen hängt die Oberflächendiffusion von der Belegung θ ab, wie z.B. von Haul (103) an den Systemen Benzol-Aerosil und Cyclohexan-Aerosil beobachtet wurde.

Die Darkengleichung (Gl. 61) stellt einen Zusammenhang zwischen D_s und Θ her: $D_s = D_s^+ \cdot (d \ln p / d \ln \Theta)$. Die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion ist also von der Gestalt der Adsorptionsisotherme abhängig. Das Vorzeichen der 2.Ableitung $d^2 \ln p / (d \ln \Theta)^2$ gibt dabei an, ob der Diffusionskoeffizient D_s mit der Belegung ansteigt oder abfällt.
Bei Vorliegen von Freundlich-Isothermen wie im Falle der Hexen-ThO_2-Adsorption (s.S. 67) folgt $d^2 \ln p/(d \ln \Theta)^2 = 0$ und $D_s = D_s^+ \cdot \text{const}$, d.h. in diesem Fall ist D_s unabhängig von der Belegung. Für die BET-Gleichung, die für die Hexenadsorption an ThO_2 im Bereich $0{,}05 \leq p/p_o \leq 0{,}15$ ebenfalls erfüllt ist (s.S. 69), gilt $D_s = D_s^+ \cdot \text{const}$ jedoch nicht. Da ferner die Darkengleichung eine Näherungsgleichung ist, muß angenommen werden, daß D_s einen Mittelwert darstellt.

Ferner wurde der Einfluß der Präadsorption von H_2O und 2-Hexanol auf die Diffusion von 1-Hexen in ThO_2(1) untersucht und zwar die Abhängigkeit von D_e vom Vorbelegungsgrad Θ bei konstanter Temperatur ($T = 75\ ^\circ C$) und die Temperaturabhängigkeit der Diffusion bei konstantem Vorbelegungsgrad. Nach der Adsorption und anschließender Desorption von H_2O und 2-Hexanol bei verschiedenen Temperaturen T_i erhält man die Vorbelegungsgrade entsprechend Abb. 18, wobei für die Adsorptionstemperatur T von 1-Hexen gelten muß: $T \leq T_i$. Wie eine Abschätzung zeigt, würde nach Gl. 56 D_K bei der Adsorption einer Monoschicht H_2O bzw. 2-Hexanol, d.h. bei Verengung der Poren um den doppelten Moleküldurchmesser, von $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm^2/sec auf 0,8 bzw. $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm^2/sec absinken und somit immer noch um einige Größenordnungen höher liegen als die beobachteten D_e.
In Abb. 42 ist die Abhängigkeit von D_e vom Vorbelegungsgrad Θ von H_2O und 2-Hexanol gezeigt. Wie man sieht, bewirkt die Präadsorption von H_2O und 2-Hexanol ein unterschiedliches Verhalten der Diffusion von 1-Hexen.
Bei H_2O-Vorbelegung nimmt D_e von 1-Hexen mit steigendem Θ leicht auf einen konstanten Wert ab, während D_e bei 2-Hexanol-Vorbelegung mit zunehmendem Θ ansteigt, bei $\Theta = 0{,}8$ ein Maximum durchläuft und dann steil abfällt. Beide Male ändert sich dabei die Größenordnung von D_e nicht.

In Abschnitt 3.2.1.2 wurde festgestellt, daß bei der Adsorption von 1-Hexen an ThO_2(1) bei H_2O-Vorbelegung weiterhin die Gesamtoberfläche beteiligt ist, da sich die Monoschichtmenge von 1-Hexen nicht ändert, während bei 2-Hexanol-Vorbelegung nur die hexanolfreie Oberfläche der Adsorption zur Verfügung steht, d.h. daß 1-Hexen zwar an H_2O-Schichten, aber nicht an 2-Hexanol-Schichten adsorbiert wird.

Ein analoges Verhalten liegt auch hier vor, wie Abb. 43 zeigt. Dort ist die Abhängigkeit des Sättigungswertes x_s der Kinetikmessung (s.Gl. 58) in Abhängigkeit des Vorbelegungsgrades dargestellt: Während x_s bei H_2O-Vorbelegung konstant bleibt, nimmt x_s bei 2-Hexanol-Vorbelegung linear ab und geht mit $\theta \rightarrow 1$ gegen null.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Diffusion von 1-Hexen bei konstanter Vorbelegung von H_2O ($\theta = 0{,}27$) und von 2-Hexanol ($\theta = 0{,}58$) ergab, wie Abb. 44 zeigt, daß die Diffusionskoeffizienten für 1-Hexen im untersuchten Temperaturbereich bei H_2O-Vorbelegung kleiner und bei 2-Hexanol-Vorbelegung größer als die Diffusionskoeffizienten bei freier Oberfläche sind.

Eine qualitative und quantitative Veränderung der Oberfläche bewirkt also eine Änderung im Diffusionsverhalten in einer Weise, die nicht auf Knudsen-, sondern wiederum auf Oberflächendiffusion hinweist. Eine weitere Diskussion dieser Ergebnisse wird im nächsten Abschnitt durchgeführt.

3.2.2.4 Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächendiffusion wird durch eine Arrheniusgleichung der Form

$$D_s = D_{so} \cdot e^{-\Delta E/RT} \qquad (62)$$

beschrieben (s.S. 92), wobei D_{so} der präexponentielle Faktor und ΔE die Aktivierungsenergie der Diffusion ist. Gl. 62 sollte in ln D_s-1/T-Darstellung eine Gerade ergeben, was nach Abb. 46 und 47 für die untersuchten Adsorptive im gezeigten Temperaturbereich erfüllt ist. Aus der Steigung dieser ln D_s-1/T-Geraden läßt sich dann die Aktivierungsenergie ΔE berechnen.

Wie man an Hand der Abb. 46 und 47 sieht, sind die ln D_s-1/T-Geraden eines Adsorptivs für ThO_2(1) und ThO_2(4) parallel, liefern also für beide ThO_2-Proben die gleiche Aktivierungsenergie, unterscheiden sich jedoch durch verschiedene Ordinatenabschnitte, d.h. es ergeben sich unterschiedliche D_{so}. Aufgrund der Heterogenität der Oberfläche ist der ΔE-Wert nur ein Mittelwert der Aktivierungsenergie.

In Tab. 18 sind die ΔE und die D_{so} der untersuchten Adsorptive zusammengestellt.

Tabelle 18: Parameter der Arrheniusgleichung

Adsorptiv	p (Torr)	ΔE ($\frac{kcal}{mol}$)	$D_{so} \cdot 10^{13}$ (ThO_2(1)) ($\frac{cm^2}{sec}$)	$D_{so} \cdot 10^{13}$ (ThO_2(4)) ($\frac{cm^2}{sec}$)
1-Hexen	150	1,4	2,5	4,0
cis-2-Hexen		2,6	10,0	16,0
trans-2-Hexen		1,6	1,1	1,3
2-Methyl-1-Penten		1,0	0,8	2,5
2-Methyl-2-Penten		2,4	8,0	10,0
Benzol	80	2,6	3,2	10,0
n-Hexan		1,6	2,0	4,0
Wasser		3,6	10,0	12,5
2-Hexanol	30	4,6	50,0	126,0
2-Methyl-2-Pentanol		3,4	20,0	63,0
3-Methyl-2-Pentanol		3,0	10,0	32,0

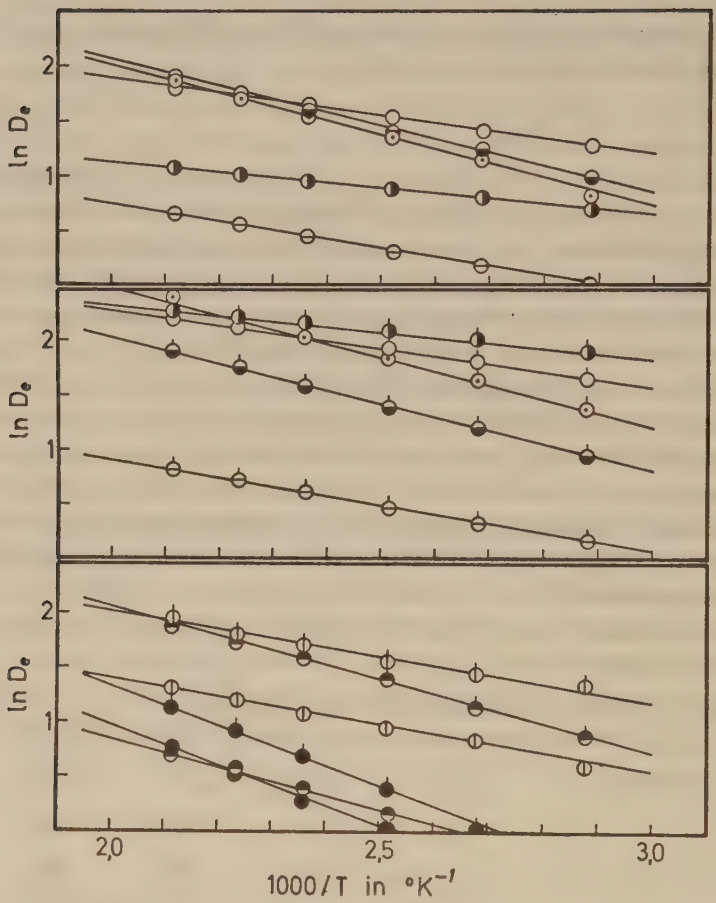


Abb. 46: Arrhenius-Geraden der Diffusion von 1-Hexen (○), cis-2-Hexen (⊙), trans-2-Hexen (⊖), 2-Methyl-2-Penten (◒), 2-Methyl-1-Hexen (◑), Benzol (◓), n-Hexan (Φ), H_2O (●) in ThO_2 (Unterscheidung z.B.: ○ ThO_2(1), ◌ ThO_2(4))

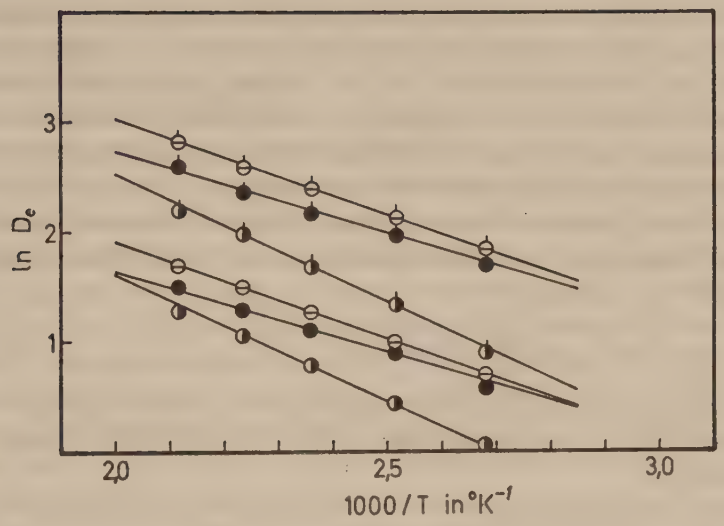


Abb. 47: Arrheniusgeraden der Diffusion von 2-Hexanol (◑), 2-Methyl-2-Pentanol (⊖) und 3-Methyl-2-Pentanol (●) in ThO_2 (Unterscheidung z.B.: ⊖ ThO_2(1), ⊖̇ ThO_2(4))

Nach Barrer (101) besteht die Bewegung der Moleküle bei der Oberflächendiffusion aus aktivierten Sprüngen der adsorbierten Moleküle entlang der Oberfläche und aus weiteren Flügen von einem Adsorptionsplatz zum anderen. Solche freien Flüge, d.h. Flüge außerhalb der Adsorptionskräfte, sind bei $ThO_2(1)$ wegen der MP-Struktur nicht möglich, so daß Sprünge über Potentialwälle die Bewegungsart darstellen dürften. Auch bei $ThO_2(4)$ dürfte diese Bewegungsart vorliegen, da auch hier die MP-Struktur überwiegt.
Der Vorgang der Oberflächendiffusion läßt sich nach der Theorie des Übergangszustands (104) behandeln, wonach der präexponentielle Faktor D_{so} gegeben ist zu

$$D_{so} = e \cdot \frac{kT}{h} \cdot \lambda^2 \cdot f \cdot e^{\Delta S/R}, \qquad (67)$$

wo f die Zahl zugänglicher Adsorptionsplätze in der Umgebung eines adsorbierten Moleküls und ΔS die Entropie der Diffusion bedeuten.
Die Diffusionskoeffizienten (Abb. 40 und 41) hängen in komplizierter Weise von T,p und der Adsorbensstruktur ab,und es fehlen Angaben über die Sprungweite λ, die Zahl f und die Aktivierungsentropie ΔS, so daß eine eindeutige und quantitative Diskussion der Ergebnisse gegenwärtig nicht möglich ist. Nimmt man für λ den Abstand zweier OH-Gruppen an der ThO_2-Oberfläche (2,8 Å) (11) und f mit 1 an, so ergibt sich nach Gl. 67 für ΔS im untersuchten Temperaturbereich ein Wert von 48 cal/grd·mol. Aus dieser Abschätzung ist ersichtlich, daß ΔS bei dem hier beobachteten Diffusionsmechanismus eine wichtige Rolle spielt.
Nach Gl. 62 nimmt D_s mit steigender Temperatur zu und diese Abhängigkeit wird dabei durch ΔE gelenkt, wenn man von der relativ schwachen Temperaturabhängigkeit von D_{so} absieht (Gl. 67). Dies ist auch aus den Abb. 40 und 41 und Tab. 18 ersichtlich.
Wie schon erwähnt, ist ΔE für beide Oxide gleich. Das deutet darauf hin, daß die Aktivierungsenergie durch die engsten Poren bestimmt wird, da diese für beide Oxide nahezu gleich sind (20 Å bzw. 21 Å, s.Abb. 11 und 14). Daß für die präexponentiellen Faktoren $D_{so}(ThO_2(1)) < D_{so}(ThO_2(4))$ gilt, beruht auf der unterschiedlichen Porenverteilung der beiden Oxide. $ThO_2(1)$ ist mikroporös mit einem mittleren Porendurchmesser von 25 Å, während

ThO_2(4) Mikro- und Mesoporen besitzt, was zu einem mittleren Porendurchmesser von 32 Å führt. Die größeren Porenweiten lassen aufgrund der geringeren Erhöhung des Adsorptionspotentials größere Sprungweiten zu, was über Gl. 67 zu einer Erhöhung von D_{so} und somit auch von D_s führt.

Wie man in Tab. 18 und in Abb. 29 sieht, ist die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion wesentlich kleiner als die Adsorptionswärme der Hexene. Dies weist darauf hin, daß es sich bei der Diffusion um keinen Adsorptions-Desorptions-Mechanismus handelt, sondern um Sprünge in der Adsorptionsphase.

Die Fähigkeit von Molekülen in Poren einzudringen, wird nach Barrer (107) durch ihren kritischen Durchmesser d_k charakterisiert. Dieser kritische Durchmesser beträgt für kettenförmige Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan und 1-Hexen, 4,9 Å und für Benzol 6,8 Å (108). Die kritischen Durchmesser der übrigen hier untersuchten Adsorptive liegt zwischen diesen beiden Werten bzw. für Wasser bei 2,8 Å. Für die Adsorption in Poren muß also gelten: $d_p > d_k$, was für die hier untersuchten Adsorptionssysteme erfüllt ist. Ferner tritt auch bei Adsorption von zwei Adsorptivmolekülen an gegenüberliegenden Porenwänden keine Adsorptionshemmung für weitere Adsorptivmoleküle ein, da $d_p - 2d > d_k$ gilt, wie man durch Vergleich der Molekülausmaße in Tab. 11 mit den kritischen Durchmessern sieht.

Da die Adsorptionswärme q_{st} von 1-Hexen an ThO_2(1) durch die Präadsorption von Wasser kaum merklich und von 2-Hexanol erheblich erniedrigt wird (siehe Abb. 30), wäre zu erwarten, daß der gleiche Effekt auch bei der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion zu beobachten sei. Die Präadsorption von H_2O und 2-Hexanol bewirkt jedoch jeweils eine Erhöhung der Aktivierungsenergie, wie in Tab. 19 zu sehen ist.

Allgemein gilt die Arrheniusgleichung (Gl. 62) wegen der Belegungsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_s nur für den Selbstdiffusionskoeffizienten D_s^+:

$$D_s^+ = D_{so}^+ \cdot e^{-\Delta E/RT}. \qquad (68)$$

Bei Vorliegen von Freundlichisothermen, wie im Fall der Hexenadsorption an ThO_2(1), ergibt sich über die Darkengleichung (Gl.61),

daß D_s proportional D_s^+ ist, und daß ΔE nach Gl. 62 ermittelt werden kann.

Da ΔE aber aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusion ermittelt wird, muß man die Temperaturabhängigkeit der Ableitung d ln p/d ln x der Darkengleichung, d.h. die Temperaturabhängigkeit der Adsorption berücksichtigen. Es gilt also

$$D_s = D_s^+ \left(\frac{d \ln p}{d \ln x}\right)_T . \qquad (69)$$

Aus Gl. 68 und 69 erhält man dann

$$\ln D_s = \ln D_{so}^+ - \Delta E/RT + \ln\left(\frac{d \ln p}{d \ln x}\right)_T$$

oder mit (d ln p/d ln x) = n

$$\ln D_s = \ln D_{so}^+ - \Delta E/RT + \ln n(T). \qquad (70)$$

In Abb. 48 wurde überprüft, ob für n im Falle der 1-Hexenadsorption der Ansatz $n(T) \sim e^{a/T}$ gilt, was im untersuchten Temperaturbereich der Fall ist. Man kann mit a' = a·R also schreiben:

$$D_s \sim e^{-(\Delta E - a')/RT} , \qquad (71)$$

d.h. daß die tatsächliche Aktivierungsenergie ΔE größer als die gemessene Aktivierungsenergie $\Delta E - a'$ ist.

Abb. 48 zeigt ferner, daß a' für die 1-Hexenadsorption bei Präadsorption von H_2O und 2-Hexanol größer als bei freier Oberfläche ist.

In Tab. 19 sind diese Werte zusammengefaßt. Man sieht, daß im Falle der Adsorption an der freien Oberfläche ΔE immer noch klein im Vergleich zur Adsorptionswärme ist. Bei Präadsorption erfolgt eine beträchtliche Erhöhung der Aktivierungsenergie, die bei 2-Hexanol-Vorbelegung schon nahe bei der Kondensationswärme von 1-Hexen (L = 6,75 kcal/mol) liegt.

Diese Erhöhung der Aktivierungsenergie kommt einer Erhöhung der Potentialwälle gleich, D_{so} führt aber bei der H_2O-Vorbelegung zu einer Abnahme und bei 2-Hexanol-Vorbelegung zu einer Zunahme von D_s, was so erklärt werden kann, daß im ersten Fall der Einfluß der Aktivierungsenergie und im zweiten Fall der Einfluß von D_{so}

in Gl. 62 überwiegt. Die Erhöhung der Aktivierungsenergie bei Vorbelegung mit H_2O und 2-Hexanol deutet auf die Verengung der Poren durch präadsorbierte Moleküle hin, vor allem der engsten Poren, in denen das Adsorptionspotential am stärksten erhöht ist. Bei der Präadsorption von H_2O (d = 2,9 Å) bzw. von 2-Hexanol (d = 7,0 Å) werden die engsten Poren von ThO_2(1) (d_p = 20 Å) auf d_p = 14,2 Å bzw. 6,0 Å verengt. Dies bedeutet keine Adsorptionshemmung für 1-Hexen (d_k = 4,9 Å) aufgrund der Porenverengung, erhöht jedoch die Aktivierungsenergie bei H_2O-Präadsorption auf das 2-fache und bei 2-Hexanol-Präadsorption auf das 3,2-fache, wie Tab. 19 zeigt.

Wie in Abschnitt 3.2.1.2 gezeigt wurde, bleibt bei H_2O-Vorbelegung die Adsorptionskapazität der Oberfläche für 1-Hexen erhalten, so daß sich auch λ und f nicht wesentlich ändern und somit nur einen kleinen Einfluß auf D_{so} ausüben dürften.

Bei der Präadsorption von 2-Hexanol werden offensichtlich jedoch Adsorptionszentren der Oberfläche blockiert, so daß die Adsorptionskapazität für 1-Hexen sinkt. Das bedeutet aber eine Vergrößerung der Entfernung eines Adsorptionsplatzes vom anderen und somit von λ und eine Verkleinerung von f, wobei die quadratisch in Gl. 67 eingehende Sprungweite λ bei kleinem Vorbelegungsgrad θ mehr ins Gewicht fällt als die lineare Größe f und so zu einer Erhöhung von D_{so} beiträgt. Mit steigendem θ verstärkt sich dieser Effekt so lange, bis sich der Einfluß von λ und f die Waage halten,und schließlich der Einfluß von f überwiegt. Dies führt zu einem Maximum im D_s-θ-Diagramm der Abb. 42 und weiter zur Abnahme von D_s, bis f = 0 zu D_s = 0 führt.

Die Aktivierungsentropie $\triangle$ S ist ebenfalls abhängig von der Vorbelegung; deren Einfluß auf $\triangle$ S ist aber unbekannt. Jedoch dürfte $\triangle$ S, da $\triangle$ E in beiden Fällen zunimmt, sowohl für H_2O als auch für 2-Hexanol abnehmen und somit in gleicher Richtung auf D_{so} einwirken.

Aus dem Zusammenwirken all dieser Faktoren ergibt sich, wie oben schon erwähnt, dieses unterschiedliche Diffusionsverhalten von 1-Hexen bei H_2O- und 2-Hexanol-Vorbelegung.

Der Einfluß der Präadsorption und der damit verbundenen Oberflächenänderung auf das Diffusionsverhalten von 1-Hexen kann nur mit

Tabelle 19: Parameter der Arrheniusgleichung bei Präadsorption von Wasser und 2-Hexanol an ThO_2(1)

Adsorptiv 1-Hexen (150 Torr) bei:	$\Delta E - a'$ ($\frac{kcal}{mol}$)	ΔE ($\frac{kcal}{mol}$)	$D_{so} \cdot 10^{13}$ ($\frac{cm^2}{sec}$)
$\theta = 0$	1,4	1,9	2,5
θ(Wasser) = 0,27	2,2	3,8	5,2
θ(2-Hexanol) = 0,58	3,6	6,0	6,3

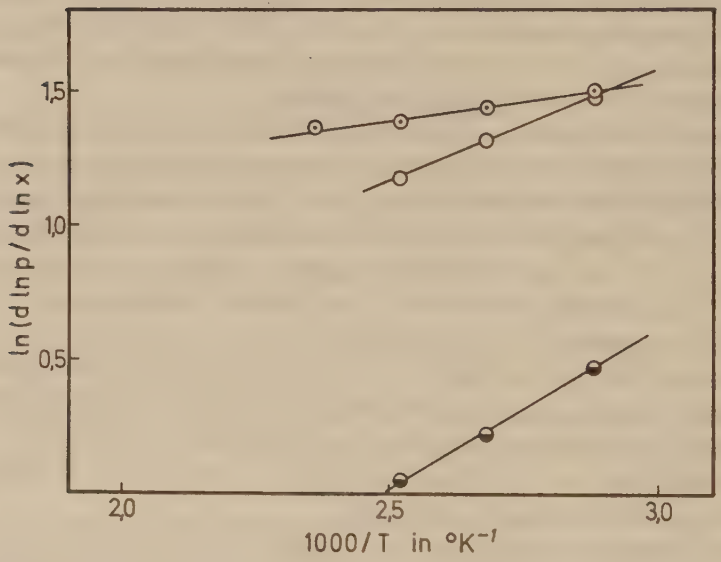


Abb 48: Temperaturabhängigkeit der Isothermensteigung d ln p/d ln x für 1-Hexen an ThO_2(1) bei Präadsorption von H_2O (○) und 2-Hexanol (◒) (⊙ keine Präadsorption)

dem Vorliegen von Oberflächendiffusion in $ThO_2(1)$ und $ThO_2(4)$ erklärt werden, da dieses Verhalten nicht mit dem nach Gl. 56 für den Knudsendiffusionskoeffizienten festgelegten Verhalten übereinstimmt. Danach nimmt nämlich D_K mit steigendem Vorbelegungsgrad linear ab.

Die von der Präadsorption und der damit verbundenen Porenstrukturänderung (Porenverengung) bewirkte Erhöhung der Aktivierungsenergie weist ferner darauf hin, daß der Stofftransport auch teilweise nach dem Mechanismus der Zeolithdiffusion erfolgt, denn, obwohl bei Vorbelegung mit 2-Hexanol eine Porenverengung auf 6,0 Å erfolgt (s.S. 54), d.h. der verbleibende Porendurchmesser mit dem Molekülduchmesser vergleichbar ist, ändert sich die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten nicht mehr.

Es kann also angenommen werden, daß es sich bei dem Stofftransport in $ThO_2(1)$ und $ThO_2(4)$ um Oberflächendiffusion entsprechend der 4.Transportart nach Wicke (87) handelt, die von einem Stofftransport nach dem Mechanismus der Zeolithdiffusion begleitet wird.

4. Zusammenfassung

Mit Hilfe eines gravimetrischen Meßverfahrens wurde die Adsorption von Hexenen, Hexanolen, n-Hexan, Benzol und Wasser im Temperaturbereich von 75 °C bis 200 °C und ferner die Adsorption von Stickstoff bei -196 °C an verschiedenen ThO_2-Proben untersucht.
Die Thoriumoxide wurden aus Thoriumhydroxid (ThO_2(1)), Thoriumnitrat (ThO_2(2)), Thoriumcarbonat (ThO_2(3)) und Thoriumoxalat (ThO_2(4)) hergestellt. Aus der N_2-Adsorption bei -196 °C wurde die Textur der ThO_2-Proben ermittelt. Es zeigte sich, daß ThO_2(1) nur Mikroporen und ThO_2(3) nur Mesoporen besitzen, während ThO_2(2) und ThO_2(4) Mikro- und Mesoporen haben. Die Oberfläche aller ThO_2-Proben besitzt bei 400 °C ein Maximum. Die Abnahme der Oberfläche bei Ausheiztemperaturen unterhalb der Herstellungstemperatur von 400°C wird durch adsorbiertes Wasser bewirkt, oberhalb davon unterliegt die Oberfläche aufgrund von Sinterungsprozessen einer Änderung.
Eine Beeinflussung der Adsorption durch Präadsorption von H_2O, wie sie für die N_2-Adsorption bei -196 °C festgestellt wurde, ist bei der Adsorption von 1-Hexen bei 75 - 200 °C nicht beobachtet worden. Bei einem H_2O-Vorbelegungsgrad von $\theta = 0{,}34$ nimmt die aus der N_2-Adsorption ermittelte Oberfläche z.B. um 10% ab, während bei der 1-Hexen-Adsorption kein Oberflächenverlust festgestellt wurde. Das bedeutet, daß bei diesen Adsorptionstemperaturen eine unterschiedliche H_2O-Verteilung an der Oberfläche vorliegt. Es wird vermutet, daß bei der Abkühlung auf -196 °C eine Umlagerung des adsorbierten Wassers vorsichgeht, derart, daß sich dieses in den Porenengstellen, die ein höheres Adsorptionspotential besitzen, ansammelt und somit eine Blockierung von Porenbereichen bewirkt. Eine solche Porenblockierung wird durch höhere Temperaturen wieder aufgehoben. Ein weiterer Hinweis, daß bei den höheren Adsorptionstemperaturen (75-200°C) keine Porenblockierung vorliegt, ist, daß bei 2-Hexanol-Präadsorption die 1-Hexen-Adsorption ungehindert an der Restoberfläche vorsichgeht und $\theta_{\text{2-Hexanol}} + \theta_{\text{1-Hexen}} = 1$ ergibt.
Die Adsorption von H_2O und 2-Hexanol an ThO_2 bei 100 - 200 °C ist irreversibel, die der Hexene dagegen reversibel, was darauf zurückzuführen ist, daß H_2O und 2-Hexanol über Wasserstoffbrücken ge-

bunden werden, während die Adsorption der Hexene auf spezifischen Wechselwirkungen beruht. Die aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorption der Hexene bestimmte Adsorptionsentropie stimmt mit der thermodynamisch berechneten Adsorptionsentropie für den Fall der mobilen Adsorption überein.

Die Diffusionsmessungen von Hexenen, Hexanolen, n-Hexan, Benzol und Wasser an $ThO_2(1)$ und $ThO_2(4)$ ergaben effektive Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von $10^{-14} cm^2/sec$. Diese Größenordnung kann bei der vorliegenden Porenstruktur für Knudsendiffusion nicht erklärt werden. Diffusionskoeffizienten dieser Größenordnung werden vor allem bei der Diffusion in Zeolithen beobachtet, deren Porenstruktur auf $ThO_2(1)$ und $ThO_2(4)$ jedoch nicht zutrifft.

Die vorliegende Porenstruktur mit Mikroporen, in denen eine Überlappung der Adsorptionsfelder vorliegt, weist auf eine von Wicke (87) definierte Transportart hin, nämlich auf die Oberflächendiffusion in Poren mit molekularen Dimensionen. Die gefundene lineare Druckabhängigkeit der Diffusion steht in Übereinstimmung mit dem Modell der Oberflächendiffusion von Boddenberg (102), und auf Oberflächendiffusion deutet ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der Diffusion über eine Arrheniusgleichung hin.

Die Präadsorption von Wasser und 2-Hexanol ergibt eine Beeinflussung der Diffusion (Abhängigkeit der Diffusion vom Grad der Vorbelegung, Erhöhung der Aktivierungsenergie der Diffusion und des präexponentiellen Faktors der Arrheniusgleichung), die wiederum nur durch das Vorliegen von Oberflächendiffusion als Transportart erklärt werden kann. Die starke Erhöhung der Aktivierungsenergie bei Präadsorption von 2-Hexanol läßt ferner den Schluß zu, daß der Stofftransport auch teilweise nach dem Mechanismus der Zeolithdiffusion verläuft.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Betrachtungen und der Diffusionsuntersuchungen bei den Hexenen weisen gleichermaßen auf mobile Adsorption an ThO_2 hin. Bei H_2O und 2-Hexanol deutet die Größe des Diffusionskoeffizienten ebenfalls auf eine mobile Adsorptionsphase.

Liste der verwendeten Symbole

Einige Symbole, die nur einmal verwendet wurden, sind an der Stelle der Verwendung definiert und nicht in diese Liste aufgenommen.

a	Koeffizient der Morse-Funktion
A_m	Platzbedarf eines Moleküls in der Monoschicht ($Å^2$)
A_s	Platzbedarf eines Moleküls im Standardzustand ($Å^2$)
b	Konstante der van der Waals-Gleichung
c	Konzentration (mol/cm^3)
c_g	Konzentration in der Gasphase (mol/cm^3)
c_a	Konzentration in der Adsorptionsphase (mol/cm^3)
C	BET-Konstante (C-Konstante)
d	Moleküldurchmesser (Å)
d_p	Porendurchmesser (Å)
D	Bindungsenergie (erg/mol)
D_{12}	Diffusionskoeffizient eines binären Gasgemisches (cm^2/sec)
D_e	effektiver Diffusionskoeffizient (cm^2/sec)
D_K	Diffusionskoeffizient der Knudsendiffusion (cm^2/sec)
D_s	Oberflächendiffusionskoeffizient (cm^2/sec)
D_s^*	Oberflächenselbstdiffusionskoeffizient (cm^2/sec)
D_{so}	präexponentieller Faktor der Arrheniusgleichung (cm^2/sec)
e	Basis des natürlichen Logarithmus
E	Energie (cal/mol oder erg/mol)
E^{kin}	kinetische Energie (cal/mol)
${}_aE^{vib}$	Schwingungsenergie in der Adsorptionsphase (cal/mol)
ΔE	Aktivierungsenergie der Diffusion (cal/mol)
F_a	absoluter Fehler
F_r	relativer Fehler
G	freie Enthalpie (cal/mol)
G_a	Adsorptionsgeschwindigkeit (mol/min)
G_{st}	Geschwindigkeit der Stoffzufuhr (mol/min)
h	Plancksche Konstante (erg·sec)
h_g	molare Enthalpie der Gasphase (cal/mol)
h_a	molare Enthalpie der Adsorptionsphase (cal/mol)
I	Trägheitsmoment ($g \cdot cm^2$)

k	Boltzmannsche Konstante (erg/grd)
K	Konstante der Freundlichgleichung
l	Teilchengröße (Å)
ln	natürlicher Logarithmus
lg	dekadischer Logarithmus
L	Kondensationswärme (cal/mol)
m	Anzahl der Freiheitsgrade
$\mathfrak{m}$	reduzierte Masse (g)
M	Molmasse (g/mol)
n	Anzahl der Mole
N	Loschmidtsche Zahl
p	Druck (Torr)
p_o	Sättigungsdampfdruck (Torr)
P	Druck (atm)
g_{P}^{ads}	potentielle Energie der Adsorptionsphase (cal/mol)
a_{P}^{ia}	potentielle Energie aufgrund bereits adsorbierter Moleküle
q_{st}	isostere Adsorptionswärme (cal/mol)
Q	Molekülzustandssumme
r	Radius
r_h	hydraulischer Radius (Å)
r_k	Kelvinradius der Poren (Å)
r_c	Radius der Kerne der Poren (Å)
R	Gaskonstante
s	molare Entropie (cal/grd·mol)
S	Entropie (cal/grd)
S_s	Entropie im Standardzustand (cal/grd)
$\triangle S^{ads}$	molare integrale Adsorptionsentropie (cal/grd·mol)
S^{tr}	molare integrale Translationsentropie (cal/grd·mol)
S^{rot}	molare integrale Rotationsentropie (cal/grd·mol)
a_{S}^{vib}	Schwingungsentropie der Adsorptionsphase (cal/grd·mol)
$\triangle S$	Aktivierungsentropie der Diffusion (cal/grd·mol)
S_A	spezifische Oberfläche des Adsorbens (m^2/g)
S_{BET}	Oberfläche nach der BET-Methode (m^2/g)
S_t	Oberfläche nach der t-Methode (m^2/g)
S_a	äußere Oberfläche des Adsorbens (m^2/g)
S_c	Oberfläche der Kerne der Poren (m^2/g)
S_p	Porenoberfläche (m^2/g)

S_{cum}	kumulative Oberfläche der Poren (m^2/g)
S_T	Teilchenoberfläche (m^2/g)
t	statistische Dicke der adsorbierten Menge (Å)
t	Zeit (sec oder min)
T	Temperatur (^oK oder ^oC)
T_a	Ausheiztemperatur (^oC)
T_k	kritische Temperatur (^oK)
U	innere Energie (cal)
U_o	Adsorptionspotential (cal/mol)
U_{oo}	Adsorptionspotential der ebenen Oberfläche (cal/mol)
U'_o	mittleres Adsorptionspotential (cal/mol)
v	Molvolumen (cm^3/mol)
v_a	adsorbiertes Volumen (cm^3/g)
V	Volumen (cm^3)
V_p	Porenvolumen (cm^3/g)
V_c	Volumen der Kerne der Poren (cm^3/g)
V_{cum}	kumulatives Porenvolumen (cm^3/g)
V_g	Gesamtporenvolumen (cm^3/g)
V_k	kritisches Volumen (cm^3)
V_b	Molvolumen beim Siedepunkt (cm^3/mol)
w	Korrekturhalbwertsbreite (rad)
W	gemessene Halbwertsbreite (rad)
x	adsorbierte Menge (mg/g)
x_m	Monoschichtmenge (mg/g)
x_s	adsorbierte Sättigungsmenge (mg/g)
z	Ortskoordinate
α	Symmetriefaktor
β	Platzbedarf eines Moleküls ($Å^2$)
γ	Oberflächenspannung (dyn/cm)
δ	Dicke der Monoschicht (Å)
ε	Porosität des Adsorbens (cm^3/cm^3)
η	Henrykoeffizient
θ	Belegungsgrad
ϑ	Reflexionswinkel
λ	Wellenlänge (Å)

λ	mittlere freie Weglänge (Å)
μ	chemisches Potential (cal/mol)
ν	Frequenz (sec^{-1})
ϱ	Dichte (g/cm^3)
σ	Stoßdurchmesser eines Moleküls (Å)
τ	Haftzeit eines Moleküls an der Adsorbensoberfläche (sec)
ϕ	Spreitungsdruck (erg/cm^2)
φ	Benetzungswinkel
χ	Konstante der Lennard-Jones-Potentialfunktion
Ω_D	Kollisionsintegral
ω	Halbwertsbreite (rad)

Literaturverzeichnis

(1) M.E.Winfield, in: "Catalysis", Vol. 7, Ed.P.H.Emmett (Reinhold, New York; Chapman and Hall, London, 1960) S. 93

(2) H.Knözinger, in:"The Chemistry of Functional Groups; The Chemistry of the Hydroxyl Group", Ed. S.Patai (Interscience, London, 1971) S. 641

(3) F.Asinger, B.Fell und P.Krings, J.Prakt.Chem. 29(1965)173

(4) A.J.Lundeen und W.R. van Hoozer, J.Am.Chem.Soc. 85(1963)2180

(5) A.J.Lundeen und W.R. van Hoozer, J.Org.Chem. 32(1967)3386

(6) W.S.Brey,Jr., B.H.Davis, P.G.Schmidt und C.G.Moreland, J.Catalysis 3(1964)303

(7) B.D.Chun, M.E.Wadsworth und F.A.Olson, Technical Report XX, University of Utah, Salt Lake City, Utah, 31 July 1963

(8) C.S.Olsen, M.E.Wadsworth und F.A.Olson, Technical Report XXX, University of Utah, Salt Lake City, 31 Jan. 1967

(9) E.L.Fuller, H.F.Holmes und C.H.Secoy, J.Phys.Chem. 70(1966) 1633

(10) H.F.Holmes, E.L.Fuller und C.H.Secoy, J.Phys.Chem. 72(1968) 2293

(11) H.F.Holmes und C.H.Secoy, J.Phys.Chem. 69(1965)151

(12) S.P.Wolsky und E.J.Zdanuk,"Ultra Micro Weight Determination" (Interscience Publishers, London, 1969)

(13) "The Solid - Gas Interface", Vol. 1 und 2, Ed. E.A.Flood (M.Dekker Inc., New York, 1967)

(14) H.Knözinger und H.Stolz, Kolloid Z. und Z.Polymere 223 (1968)42

(15) H.Knözinger und E.Reß, Z.Phys.Chem.(Frankfurt) 54(1967)136

(16) H.Stolz, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München, Diplomarbeit (1967)

(17) H.Jeziorowski, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München, Diplomarbeit (1968)

(18) L.Pauling,"Die Natur der chemischen Bindung", (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1964)

(19) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 44, S. 77 - 79

(20) Landolt-Börnstein,"Zahlenwerte und Funktionen" (Springer Verlag, Berlin, 1951) I. und II. Band

(21) "Physical Properties of Chemical Compounds II", Advances in Chemical Series 22 (American Chemical Society, 1969)

(22) Th. van der Plas, in:"Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", Ed. B.G.Linsen (Academic Press, London and New York, 1970)

(23) S.Brunauer, P.H.Emmett und E.Teller, J.Am.Chem.Soc. 60 (1938)309

(24) J.H. de Boer und S.Kruyer, Trans. Faraday Soc. 54(1958)540

(25) S.J.Gregg und K.S.W.Sing,"Adsorption, Surface Area and Porosity" (Academic Press, London and New York, 1967)

(26) P.H.Emmett und S.Brunauer, J.Am.Chem.Soc. 59(1937)1553

(27) J.H. de Boer, "The Dynamical Charakter of Adsorption" (Clarendon Press, Oxford, 1953)

(28) M.M.Dubinin, Quart.Rev.(London) 9(1955)101

(29) A.Zsigmondy, Z.anorg.Chem. 71(1911)356

(30) E.O.Kraemer, in:"A Treatise on Physical Chemistry", Ed. H.S.Taylor (Macmillan, New York, 1931) S. 1661

(31) A.G.Foster, J.Chem.Soc. (1952)1806

(32) J.H. de Boer, in:"The Structure and Properties of Porous Materials" (Butterworth, London, 1958) S. 68

(33) S.Brunauer, R.S.Mikhail und E.E.Bodor, J.Colloid Interface Sci. 25(1967)353

(34) R.S.Mikhail, S.Brunauer und E.E.Bodor, J.Colloid Interface Sci. 26(1968)45

(35) S.Brunauer, R.S.Mikhail und E.E.Bodor, J.Colloid Interface Sci. 24(1967)451

(36) J.H. de Boer, J.Catalysis 3(1964)32

(37) B.C.Lippens und J.H. de Boer, J.Catalysis 4(1965)319

(38) J.H. de Boer, B.G.Linsen und T.J.Osinga, J.Catalysis 4(1965)643

(39) R.W.Cranston und F.A.Inkley, Advan.Catalysis 9(1957)143

(40) G.D.Halsey, J.Chem.Phys. 16(1948)931

(41) D.Dollimore und G.R.Heal, J.Colloid Interface Sci. 33 (1970)508

(42) A.W.Kiselev, in:"Methoden der Strukturuntersuchung an hochdispersen und porösen Stoffen", Ed. H.Witzmann (Akademie-Verlag, Berlin, 1961) S. 132

(43) E.Stiefel,"Einführung in die numerische Mathematik" (B.G.Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1965)

(44) B.Butterworth, in:"The Structure and Properties of Porous Solids" (Butterworth, London, 1958) S. 189

(45) N.M.Kamakin, in:"Methoden der Strukturuntersuchung an hochdispersen und porösen Stoffen", Ed. H.Witzmann (Akademie-Verlag, Berlin, 1961) S. 73

(46) R.D.Cadle,"Particle Size Determination" (Interscience Publishers, London, 1955) S. 265

(47) R.D.Cadle,"Particle Size Determination" (Interscience Publishers, London, 1955) S. 281

(48) H.P.Klug und L.E.Alexander,"X-Ray Diffraction Procedures" (J.Wiley, Inc., London, 1968)

(49) R.U.Culver und N.S.Heath, Trans.Faraday Soc. 51(1955)1569

(50) H.F.Holmes, E.L.Fuller, R.B.Gammage und C.H.Secoy, J.Colloid Interface Sci. 28(1968)421

(51) R.B.Fahim, R.M.Gabr und R.S.Mikhail, J.Appl.Chem. 20 (1970)216

(52) R.B.Gammage, E.L.Fuller und H.F.Holmes, J.Colloid Interface Sci. 34(1970)428

(53) R.B.Gammage, W.S.Brey und B.H.Davis, J.Colloid Interface Sci. 32(1970)256

(54) E.E.Bodor, J.Skalny, S.Brunauer, J.Hagymassy,Jr., und M.Yudenfreund, J.Colloid Interface Sci. 34(1970)560

(55) J.H. de Boer, B.G.Linsen, Th. van der Plas und G.J. Zondervan, J.Catalysis 4(1965)649

(56) N.S.Gurfein, D.P.Dobychin und L.S.Koplienko, Russ.J.Phys. Chem. 44(1970)411

(57) G.Wedler,"Adsorption" (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1970)

(58) S.Ross und J.P.Olivier,"On Physical Adsorption" (Interscience Publishers, London, 1964)

(59) H.B.Callen,"Thermodynamics" (J.Wiley, Inc., London, 1960)
(60) T.L.Hill, Advan.Catalysis 4(1952)212
(61) N.Davidson,"Statistical Mechanics" (McGraw-Hill Book Co., New York, 1962)
(62) J.O.Halford, J.Chem.Phys. 2(1934)694
(63) J.J.Fripiat, A.Jelli, G.Poncelet und J.Andre, J.Phys.Chem. 69(1965)2185
(64) E.M.Freeman, T.Siemieniewska, H.Marsh und B.Rand, Carbon 8 (1970)
(65) J.Zeldowitch, Acta Physicochim. U.R.S.S. 1(1934)961
(66) S.A.Roginsky, Compt.Rend.Acad.Sci. U.R.S.S. 45(1944)61
(67) G.D.Halsey,Jr., und H.S.Taylor, J.Chem.Phys. 15(1947)624
(68) G.D.Halsey, Advan.Catalysis 4(1952)259
(69) J.P.Hobson, J.Chem.Phys. 34(1961)1850
(70) J.N.Pearce und A.M.Alvarado, J.Phys.Chem. 29(1925)256
(71) R.D.Oldencamp und G.Houghton, J.Phys.Chem. 67(1963)303
(72) J.M.Holmes, in:"The Solid-Gas Interface", Vol.1, Ed. E.A. Flood (M.Dekker Inc., New York, 1967) S. 127
(73) A.C.Zettlemoyer und K.S.Narayan, in:"The Solid-Gas Interface", Vol.1, Ed. E.A.Flood (M.Dekker Inc., New York) S.145
(74) K.Kington, R.A.Beebe, M.H.Polley und W.R.Smith, J.Am.Chem. Soc. 72(1950)1775
(75) G.Marroquin, R.W.Coughlin und W.E.Schiesser, J.Colloid Interface Sci. 35(1971)601
(76) A.A.Isirikyan und A.W.Kiselev, J.Phys.Chem. 66(1962)210
(77) J.M.Honig und L.H.Reyerson, J.Phys.Chem. 56(1952)140
(78) W.A.Steele, J.Phys.Chem. 61(1957)1551
(79) J.H.Singleton und G.D.Halsey, J.Phys.Chem. 58(1954)330
(80) C.Kemball, Proc.Roy.Soc.(London) A 187(1946)73
(81) T.L.Hill, J.Chem.Phys. 17(1949)120, 520
(82) A.W.Adamson, I.Ling, L.Dormant und M.Orem, J.Colloid Interface Sci. 21(1966)445
(83) J.P.Hobson und R.A.Armstrong, J.Phys.Chem. 67(1963)2000
(84) D.H.Everett, Proc.Chem.Soc. (1957)38
(85) D.P.Timofejew,"Adsorptionskinetik" (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967)

(86) P.C.Carman,"Flow of Gases Through Porous Media" (Butterworth, London, 1956)

(87) E.Wicke und R.Kallenbach, Kolloid Z. 97(1941)135

(88) C.N.Satterfield,"Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis" (M.I.T. Press, Cambridge, USA und London, 1970)

(89) J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss und R.B.Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids" (J.Wiley, New York, 1954)

(90) R.M.Barrer und T.Gabor, Proc.Roy.Soc. A 271(1960)267

(91) J.Crank,"The Mathematics of Diffusion" (Clarendon, Oxford, 1956)

(92) B.Boddenberg, R.Haul und G.Oppermann, Surface Sci. 22 (1970)29

(93) D.M.Ruthven und K.F.Loughlin, Trans.Faraday Soc. 67 (1971)1661

(94) H.Eyring, J.Chem.Phys. 4(1936)283

(95) M.Volmer und J.Estermann, Z.Physik 7(1921)13

(96) R.Haul und B.Boddenberg, Z.Phys.Chem.(Frankfurt) 64 (1969)78

(97) R.Haul und B.Boddenberg, Vortrag auf dem 4. Intern. Katalysekongreß, Moskau, 1968, Symposium Nr. III, Novosibirsk

(98) R.M.Barrer und B.W.Brook, Trans.Faraday Soc. 49(1953) 1049

(99) E.M.Reed,Jr., und J.B.Butt, J.Phys.Chem. 75(1971)133

(100) P.E.Eberly,Jr., I & EC Fundamentals 8(1969)25

(101) R.M.Barrer, in:"The Solid-Gas Interface", Vol.2,Ed. E.A. Flood (M.Dekker Inc., New York, 1967) S. 557

(102) B.Boddenberg, Surface Sci. 22(1970)39

(103) R.Haul und B.Boddenberg, Z.Phys.Chem.(Ffm) 64(1969)78

(104) S.Glasstone, K.J.Laidler und H.Eyring,"The Theory of Rate Processes" (McGraw-Hill, New York und London, 1941)

(105) M.Breysse, B.Claudel, M.Prettre und J.Veron, J.Catalysis 24(1972)106

(106) B.Boddenberg, R.Haul und G.Oppermann, Surface Sci. 22 (1970)29

(107) R.M.Barrer und D.W.Brook, Trans.Faraday Soc. 49(1953)940

(108) D.W.Breck, W.J.Eversole, R.M.Milton, T.B.Reed und J.L. Thomas, J.Am.Chem.Soc. 78(1956)5963

Lebenslauf

Am 12. 11. 1941 wurde ich, Helge Peter Jeziorowski, als Sohn des Oberfeldmeisters Alfons Jeziorowski und seiner Ehefrau Else, geb. Klimek, in Oppeln, Oberschlesien, geboren.

Meine Kindheit verbrachte ich bis Ende 1944 dort und bis Ende 1948 in Nürnberg. Von da ab wohnte ich bis September 1969 in Gräfelfing bei München und besuchte dort die Volksschule und das Realgymnasium. 1961 legte ich dort die Reifeprüfung ab. Anschließend leistete ich bei der Bundeswehr meinen Wehrdienst ab. Seit September 1969 wohne ich in Germering bei München.

Im Wintersemester 1963/64 begann ich mit dem Studium der Physik und Mathematik an der Universität München und legte im Herbst 1965 die Vorprüfung für das Höhere Lehramt in Mathematik und Physik und im Herbst 1966 das Vordiplom in Physik ab. Von März 1968 bis April 1969 war ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München mit der Anfertigung meiner Diplomarbeit beschäftigt. Im Juli 1969 unterzog ich mich der Diplomhauptprüfung für Physik. Im Anschluß daran entstand die vorliegende Arbeit.